ORSAY

n° d'ordre : 3076

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS SUD

CENTRE D' ORSAY

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE 3È CYCLE

SPECIALITE : PHYSIQUE DES GAZ ET DES PLASMAS

par

CHRISTOPHE LAIGLE

SUJET : Etude cinétique de l'ion hétéronucléaire Ar Xe^+ dans un mélange Ar Xe excité par canon à électrons

Soutenue le 15 Septembre 1981 devant la Commission d'examen

MM.	M. FITAIRE	Président
	J.C. LEHMANN	Examinateurs
	F. COLLIER	
	H. BRUNET	
	M. MICHON	

ORSAY

n° d'ordre : 3076

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS SUD

CENTRE D' ORSAY

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE 3È CYCLE

SPECIALITE : PHYSIQUE DES GAZ ET DES PLASMAS

par

CHRISTOPHE LAIGLE

SUJET : Etude cinétique de l'ion hétéronucléaire Ar Xe^+ dans un mélange Ar Xe excité par canon à électrons

Soutenue le 15 Septembre 1981 devant la Commission d'examen

MM.	M. FITAIRE	Président
	J.C. LEHMANN	Examinateurs
	F. COLLIER	
	H. BRUNET	
	M. MICHON	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué aux Laboratoires de MARCOUSSIS, Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Electricité.

Je tiens à remercier chaleureusement :

Mr. Marc FITAIRE, Professeur à l'Université d'Orsay, qui a bien voulu accepter la présidence du jury de la présente thèse,

Mr Jean-Claude LEHMANN, Professeur à l'Université de Paris VI, qui s'est intéressé à ce travail, et dont les conseils furent toujours judicieux,

Mr Maurice MICHON, Chef de la Section RLA de la Division Lasers, qui m'a accepté dans son laboratoire,

Mr Franck COLLIER, Chef du groupe "Source UV" de la Section RLA de la Division Lasers, pour l'accueil qu'il m'a réservé et sans la présence duquel ce travail n'aurait certainement pas pu être mené à bien de la même façon,

Mr Henri BRUNET, d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse,

Tous les membres de la Division Lasers qui ont contribué à l'élaboration de ce travail. Je tiens à remercier tout particulièrement Mlle BURG pour la qualité et la patience dont elle a témoigné vis-à-vis de l'impression de ce travail.

.../...

S O M M A I R E

-=-=-=-=-=-=-=-

	PAGES
CHAPITRE I - INTRODUCTION	1
CHAPITRE II - GENERALITES SUR LA MOLECULE IONIQUE $[Ar\ Xe]^+$ ET SUR LE MELANGE Ar Xe	2
A - L'ion hétéronucléaire $[Ar\ Xe]^+$	2
B - Mélange Ar Xe	4
CHAPITRE III - MONTAGES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	6
I - PREMIER MONTAGE	6
A - Le canon à électrons	6
B - La cellule	9
C - Système de pompage	9
D - Montage optique	10
II - DEUXIEME MONTAGE	13
A - Le canon à électrons	13
B - La cellule	13
C - Montage optique	14
CHAPITRE IV - OBSERVATION SPECTROSCOPIQUE DE LA TRANSITION Ar^+ Xe VERS LE FONDAMENTAL $Ar\ Xe^+$	18
I - CARACTERISTIQUES EXPERIMENTALES	18
II - ANALYSE DES RESULTATS	20

.../...

CHAPITRE V - ETUDE CINETIQUE 1 : CINETIQUE INITIALE 21

I - CINETIQUE DE FORMATION DE Ar^+ Xe 21

CHAPITRE VI - ETUDE CINETIQUE 2 : MESURE DES CONSTANTES 29

I - SCHEMA CINETIQUE 29

II - EXPRESSION DE LA DENSITE [Ar^+ Xe] EN FONCTION DU TEMPS 30

III - REMARQUE PRELIMINAIRE SUR LE CALCUL DE L'INCERTITUDE DE LA PENTE DES DIAGRAMMES DE STERN-VOLMER 32

IV - DETERMINATION DE LA CONSTANTE $^{k}Ar^+ + 2$ Xe 33

V - MESURE DES CONSTANTES $Ar^+ + Ar + Xe$ et $Ar^+ + Xe$ 36

A - Remarques préliminaires 36

B - Conditions expérimentales 37

VI - MESURE DE LA CONSTANTE $Ar^+ 3/2$ et 2 Ar 41

A - Première méthode (Ar^+ Xe traceur) 41

B - Deuxième méthode (N_2 traceur) 43

CHAPITRE VII - MESURE DE LA DUREE DE VIE RADIATIVE DE $Ar^+ 1/2$ Xe ET DE LA CONSTANTE DE QUENCHING PAR Ar et Xe 47

I - REMARQUES PRELIMINAIRES 47

II - MESURES DES CONSTANTES DE QUENCHING DE $Ar^+ 1/2$ Xe PAR Ar, Xe, ET DE LA DUREE DE VIE RADIATIVE DE $Ar^+ 1/2$ Xe 49

A - Principe 49

B - Résultats expérimentaux 55

C - Evaluation de la durée de vie radiative de $Ar^+ 1/2$ Xe et Majoration de la constante de quenching parle xenon 58

.../...

CHAPITRE VIII - DETERMINATION DU TAUX DE BRANCHEMENT DE :
$Ar^+1/2 + Ar + Xe \rightarrow Ar^+1/2\ Xe$ 60

I - DETERMINATION DU TAUX DE BRANCHEMENT DE LA REACTION :
$Ar^+1/2 + Ar + Xe \rightarrow Ar^+1/2\ Xe$ 60

A - Expression de l'intensité intégrée dans le mélange argon-Azote 60

B - Expression de l'intensité intégrée dans le mélange argon-xenon 62

C - Mesures expérimentales 65

D - Calcul théorique des intensités intégrées à 3290 par les deux voies de formation $Ar^+1/2\ Ar + Xe$ et $Ar^+3/2 + Ar + Xe$ 68

E - Tentative de mesures du taux de branchement : $Ar^+3/2 + 2\ Xe$ et $Ar^+1/2 + 2\ Xe$ 71

CHAPITRE IX - CINETIQUE FINALE 74

CHAPITRE X - CONCLUSION 78

CHAPITRE XI - ANNEXES 81

CHAPITRE XII - REFERENCES 87

.../...

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547316_0037

CHAPITRE I - Introduction

De nombreux travaux ont été exécutés aux Laboratoires de MARCOUSSIS dans la Division Lasers, sur l'étude de nouveaux types de lasers émettant dans l'ultraviolet, ces lasers pouvant présenter d'importantes applications.

Le principe de base de toutes ces études est fondé sur les phénomènes de transfert d'excitation, à partir des gaz rares dans des mélanges gazeux à haute pression et haute densité d'excitation. Ces études concernent les transferts collisionnels qui s'effectuent de la manière suivante :

L'excitation de gaz rares par canon à électrons (argon par exemple) conduit à la formation d'états excités ($^1P_1$, $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$) dont les deux états métastables ($^3P_0$, $^3P_2$) vont transférer leur énergie à une molécule du mélange (H_2O, N_2, CO_2 ...). Ces transferts d'énergie peuvent être purement collisionnels (sans dissociation), Ar*, N_2 par exemple, d'autres collisionnels dissociatifs, Ar* , H_2O par exemple.

L'étude exécutée dans ce travail concerne toujours l'émission dans l'ultraviolet mais la formation des états pouvant se désexciter radiativement, se fait directement à partir de l'ion Ar^+. En effet, nous verrons que nous formons des ions hétéronucléaires de gaz rares tels que $\left[Ar\ Xe\right]^+$, ce qui présente un avantage sur le plan du rendement d'excitation dans la chaîne cinétique par rapport aux transferts d'énergie collisionnels envisagés précédemment.

L'étude réalisée dans le laboratoire comporte deux aspects :

1) préciser les différentes voies de formation et de désexcitation dans le mélange argon-xenon excité par canon à électrons, la cinétique de ce mélange étant aujourd'hui mal connue.
2) Les possibilités éventuelles d'un effet laser.

.../...

CHAPITRE II - Généralités sur la molécule ionique $\left[Ar\ Xe\right]^+$ et sur le mélange Ar Xe

Nous donnons dans ce chapitre quelques renseignements bibliographiques concernant la molécule ionique $\left[Ar\ Xe\right]^+$, et le mélange Ar Xe.

A - L'ION HETERONUCLEAIRE $(Ar\ Xe)^+$

Le diagramme des courbes de potentiel des premiers niveaux de l'ion $\left[Ar\ Xe\right]^+$ est donné sur la figure 1 (réf.(1,2). Il est à noter que les courbes de potentiel sont des puits peu profonds inférieurs à 0,2eV. Les transitions radiatives observées (voir TANAKA et ce travail) correspondent à un transfert de charge sur la molécule, les états excités de la molécule $\left[Ar\ Xe\right]^+$ notés $Ar^+\ Xe$ provenant de l'ion Ar^+ et de l'atome Xe alors que les états fondamentaux proviennent de l'atome Ar et de l'ion Xe^+.

Remarque : Ce cas présente une différence importante avec celui des molécules ioniques homonucléaires de gaz rares telles que Ar_2^+, Xe_2^+ ... qui possèdent des puits de potentiel de l'ordre d'1eV dans l'état fondamental. Les molécules ioniques hétéronucléaires de gaz rares telles que $\left[Ar\ Xe\right]^+$ sont beaucoup moins liées dans leur état fondamental (0,14eV) (réf.(3). Ceci doit être pris en compte afin de considérer les systèmes Ar Xe comme un nouveau candidat laser éventuel.

Il est raisonnable de penser que l'on peut favoriser la formation de $Ar^+\ Xe$ plutôt que celle de $Ar\ Xe^+$ dans certaines conditions de mélange d'argon et de xenon, et donc d'augmenter la population du niveau supérieur dans le but d'un effet laser.

On peut remarquer, d'autre part, que le couplage des états (2P) et (1S) pour la formation des états excités et fonda-

.../...

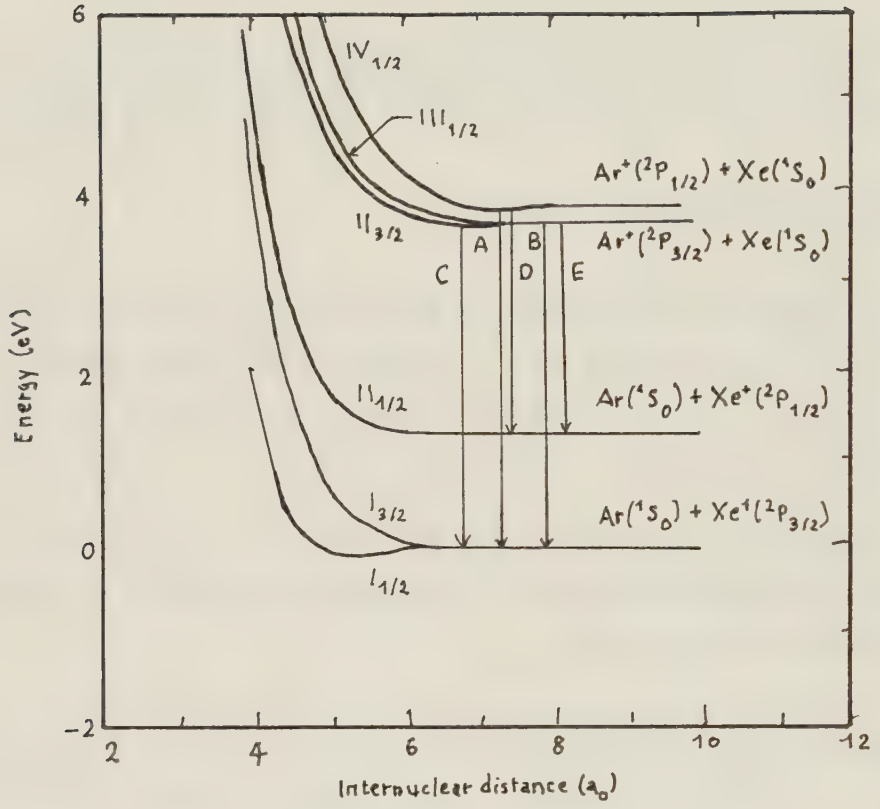

6
4
2
0
-2
Energy (eV)
2
4
6
8
10
12
Internuclear distance (a_0)
$IV_{1/2}$
$III_{1/2}$
$II_{3/2}$
$II_{1/2}$
$I_{3/2}$
$I_{1/2}$
A
B
C
D
E
$Ar^+(^2P_{1/2}) + Xe(^1S_0)$
$Ar^+(^2P_{3/2}) + Xe(^1S_0)$
$Ar(^1S_0) + Xe^+(^2P_{1/2})$
$Ar(^1S_0) + Xe^+(^2P_{3/2})$

fig 1 -

mentaux devraient conduire à 2 états Π et 2 états Σ. Or, l'observation spectroscopique indique qu'il existe plus de 4 états. Pour interpréter correctement les spectres d'émissions expérimentaux donnés par SZOKE & TANAKA, il est donc absolument nécessaire d'inclure le couplage spin-orbite. Notons enfin que les transitions (voir Fig.1) de Ar^+ Xe vers le niveau fondamental Ar Xe^+ se terminent sur la partie horizontale de la courbe de potentiel de l'état fondamental (cela étant dû à la différence importante entre les distances internucléaires d'équilibre des états excités et fondamentaux). Cette transition liée-libre est favorable à l'obtention d'un effet laser.

B - MELANGE Ar Xe

La bibliographie nous permet de faire les remarques suivantes :

1) La fluorescence de Ar^+ Xe [1] a été observée dans une décharge électrique (réf.(1), par impact d'électrons de 80 keV et 50 keV (réf.(2 - 4). Les travaux les plus récents dûs à SZOKE confirment les résultats de TANAKA, à savoir l'existence d'une forte intensité de fluorescence à 3295 A° et 3450 A° correspondant aux deux bandes A et B sur la figure 1. D'autres raies issues de Ar^+ Xe vers Ar Xe^+ ont été observées mais sont nettement plus faibles. La forte fluorescence à 3295 A° nous permettra d'accomplir plusieurs mesures dans un grand intervalle de pression.

2) Les espèces transitoires Ar_2^+, Xe_2^+, Ar_2^*, Xe_2^*, Ar^*, Xe^* présentent des continuums d'absorption dans la région 3295 A° et 3450 A° (réf. 5, 6, 7, 8, 9). Par ailleurs, les absorptions dues à l'ionisation Ar^* et Xe^* ayant des sections efficaces 100 fois plus faibles que celles dues à Ar_2^+, Xe_2^+, Ar_2^*, Xe_2^* dans ces régions spectrales, il sera justifié de les négliger. D'autre part, il n'existe pas de données dans la littérature concernant l'absorption par Ar Xe^+.

(1) Ar^+ Xe désigne aussi bien $Ar^+1/2$ Xe que $Ar^+3/2$ Xe. La disparition des deux états ioniques n'ayant pas lieu d'être faite ici.

.../...

3) Il existe très peu de données concernant les réactions de disparitions de l'ion Ar^+ (réf.(10), du type $Ar^+ + Ar + Xe$ ou $Ar^+ + 2\ Xe$ et aucune donnée sur le taux de formation de $Ar^+ Xe$.

4) Il n'existe aucune donnée dans la littérature concernant :

- la durée de vie radiative de $Ar^+ Xe$,
- le quenching de $Ar^+ Xe$ par Ar et Xe,
- la recombinaison électronique dissociative de $Ar^+ Xe$ telle que $Ar^+ Xe + e^- \longrightarrow Ar^* + Xe$.

.../...

CHAPITRE III - Montages et techniques expérimentales

Nous avons utilisé dans nos expériences deux types de montages expérimentaux, l'un utilisant un canon à électrons d'énergie 300 keV (machine 520 Apex S^3), l'autre un canon à électrons d'énergie 150 keV (machine CGE_1) présentant un temps de montée beaucoup plus court que le Apex 520. Les deux montages expérimentaux sont représentés sur les figures 2 et 3.

I - PREMIER MONTAGE : CANON A ELECTRONS APEX 520 - S^3

A - LE CANON A ELECTRONS

Il comprend trois parties :

1) Le générateur de MARX consiste en une série de 12 capacités de 12.5 nF et de 12 éclateurs de commutation. Les condensateurs chargés en parallèle à 60 kV se déchargent en série pour donner une tension maximale de 720 kV. Les deux premiers étages sont déclenchés par un "Trigger" qui permet de porter les étages suivants, à des tensions telles qu'ils s'auto-amorcent.
La tension d'amorçage des premiers éclateurs déclenchés par le Trigger est relié au moyen d'une pressurisation au SF6.

2) La ligne de formation terminée par un éclateur situé entre la ligne et la diode émettrice d'électrons, permet d'obtenir des impulsions courtes de 20 ns alors que le front de montée du générateur de MARX est de 200 ns.

3) La diode émettrice d'électrons (placée sous vide secondaire) est constituée par une cathode en graphite de

.../...

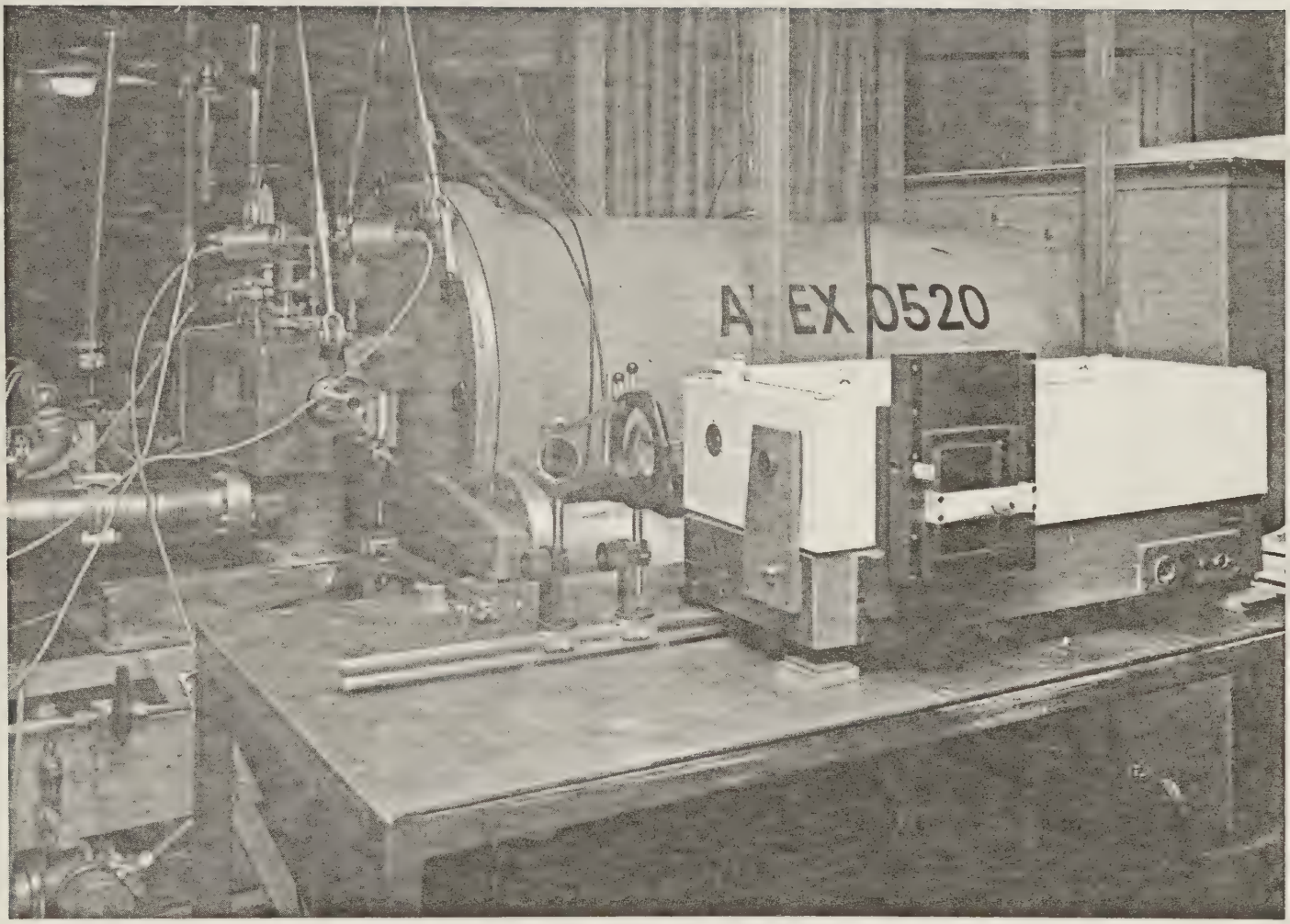


Photo 1 - Le canon à électrons APEX 520 de S^3, la cellule d'excitation et le spectrographe HRP Jobin-Yvon

170 mm de long et par une anode (reliée à la masse) en titane de 20 x 200 mm2 de 25 µm d'épaisseur, transparente pour ces électrons de grande énergie. Cette feuille en titane sépare la diode sous vide de la cellule contenant le gaz. L'épaisseur de 25 µm de la feuille représente un bon compromis entre la bonne résistance mécanique (la feuille doit pouvoir supporter des pressions de 4 bars), et la faible perte d'énergie des électrons lorsque ces derniers traversent la feuille.
Les caractéristiques essentielles du canon 520 Apex S^3 sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Energie crête des électrons	300 KV
Courant crête post-feuille	20 KA
Durée de l'impulsion	20 ns
Temps de montée	7 ns
Section du faisceau	20 x 200 mm2
Energie délivrée	≃ 60 J

Canon 520 Apex S^3

L'énergie des électrons et le courant post-feuille sont approximativement des fonctions triangles du temps. Les valeurs indiquées sont des valeurs crêtes et la durée de l'impulsion est la largeur à mi-hauteur du triangle.

4) Il est utile de connaître la valeur de l'énergie délivrée dans la cavité optique (1) pour connaître le nombre de paires électrons-ions créé dans un gaz rare donné (Ar, Xe, Kr, Ne, He) à une pression donnée pour un tir canon.

(1) La cavité optique (incluse dans la cellule) est formée par le volume cylindrique limité par les miroirs. La fluorescence est essentiellement issue de cette cavité optique et ce sont les paires électrons-ions créées dans cette cavité qui sont intéressantes.

.../...

Cette énergie est déterminée grâce à un calorimètre placé juste derrière la feuille dans la cellule. La précision de cette mesure est meilleure que 3 %.
Un programme informatique nommé "dépose" (décrit sommairement en annexe) calcule pour chaque gaz rare en fonction de la pression, le pourcentage d'énergie déposée dans la cavité optique compte-tenu des pertes dans la feuille, de la divergence du faisceau ...
Le taux de puissance déposée multiplié par l'énergie délivrée donne l'énergie déposée dans la cavité optique. Sachant que l'on connaît l'énergie moyenne nécessaire pour créer une paire électron-ion dans un gaz rare, il est alors possible de calculer le nombre d'électrons ou d'ions créé par cm^3 connaissant le volume de la cavité. A 2 bars d'argon, on trouve 4.9 10^{15} électrons ou ions par cm^3.
Les incertitudes dues au programme"dépose"et à l'énergie moyenne déposée permettent de majorer à 10 % l'incertitude commise sur le nombre d'électrons ou d'ions créé.

B - LA CELLULE

La cellule en acier inoxydable (pour minimiser les dégazages) a une longueur de 20 cm. Elle est fermée par les hublots de sortie en silice extra pure SUPRASIL (HERAEUS) transparent jusqu'à 180 mm. Il est possible de placer à l'intérieur de la cellule deux miroirs à réglage extérieur, l'un plan, l'autre sphérique (de rayon de courbure 2m).

Nous avons utilisé des miroirs aluminium ou diélectriques dont le coefficient de transmission est de 5 à 7 % pour le miroir plan, et la reflectivité de 80 à 100 % pour les miroirs concaves.

C - SYSTEME DE POMPAGES - MESURE DES PRESSIONS

Le vide secondaire dans la cellule est obtenu au moyen d'une pompe turbomoléculaire TURBOVAC-LEYBOLD qui permet d'atteindre 10^{-5} à 10^{-6} torr.

La pression du gaz introduit dans la cellule est mesurée grâce à trois jauges LEYBOLD-HERAEUS-SOGER-MEMBRANOVAC dont l'une comporte une référence de vide. Les incertitudes commises sur les mesures de pression (dues à des dérives éventuelles) introduisent des causes d'erreurs négligeables sur les mesures effectuées.

.../...

D - MONTAGE OPTIQUE ET MOYENS DE DETECTION DE LA FLUORESCENCE

Nous avons effectué trois types d'expérience de fluorescence :

1) Une étude spectrale dans l'intervalle 3 000 à 4 000 A° a été effectuée à l'aide d'un spectrographe JOBIN-YVON HRP muni d'un réseau plein de 1 200 tr/mm dont la résolution pratique maximale est de 0,2 A°. Les spectres sont enregistrés sur film photographiques (Tri X) qui sont ensuite développés puis densitométrés.

2) Etude temporelle de la fluorescence

La lumière est envoyée par des miroirs de renvoi sur un monochromateur JOBIN-YVON HRP (réseau holographique concave de 1 200 traits/mm) de focale 20 cm. La résolution de ce monochromateur limitée par la largeur des fentes d'entrée et de sortie est de 40 A° pour des fentes de 1mm. Un photomultiplicateur rapide EMI de type 9820 QB M (temps de montée 2 ns) est placé derrière le monochromateur dans une boîte en plomb(1).

(1) Le plomb a pour objet de protéger le PM contre les rayons X produits probablement par l'impact des électrons sur la cellule.
En effet, la pertubation induite par ces rayons X énergétiques (200 à 300 keV) rendrait toute mesure impossible. La cellule est aussi recouverte de plomb et tous les cables coaxiaux conduisant le signal de sortie du PM jusqu'aux appareils de réception, sont placés sous tube de cuivre pour éviter les parasites électromagnétiques générés à chaque tir canon. Nous obtenons ainsi un bruit de l'ordre de 20 mV bien inférieur aux signaux de fluorescence mesurés.
Le signal de sortie du photomultiplicateur est renvoyé sur un analyseur de transitoires (TEKTRONIX 7912 AD) relié à un micro-ordinateur HEWLEWT-PAKARD (7845 A) qui permet un traitement de toutes les courbes de fluorescence après leur mise en mémoire dans l'ordinateur.

.../...

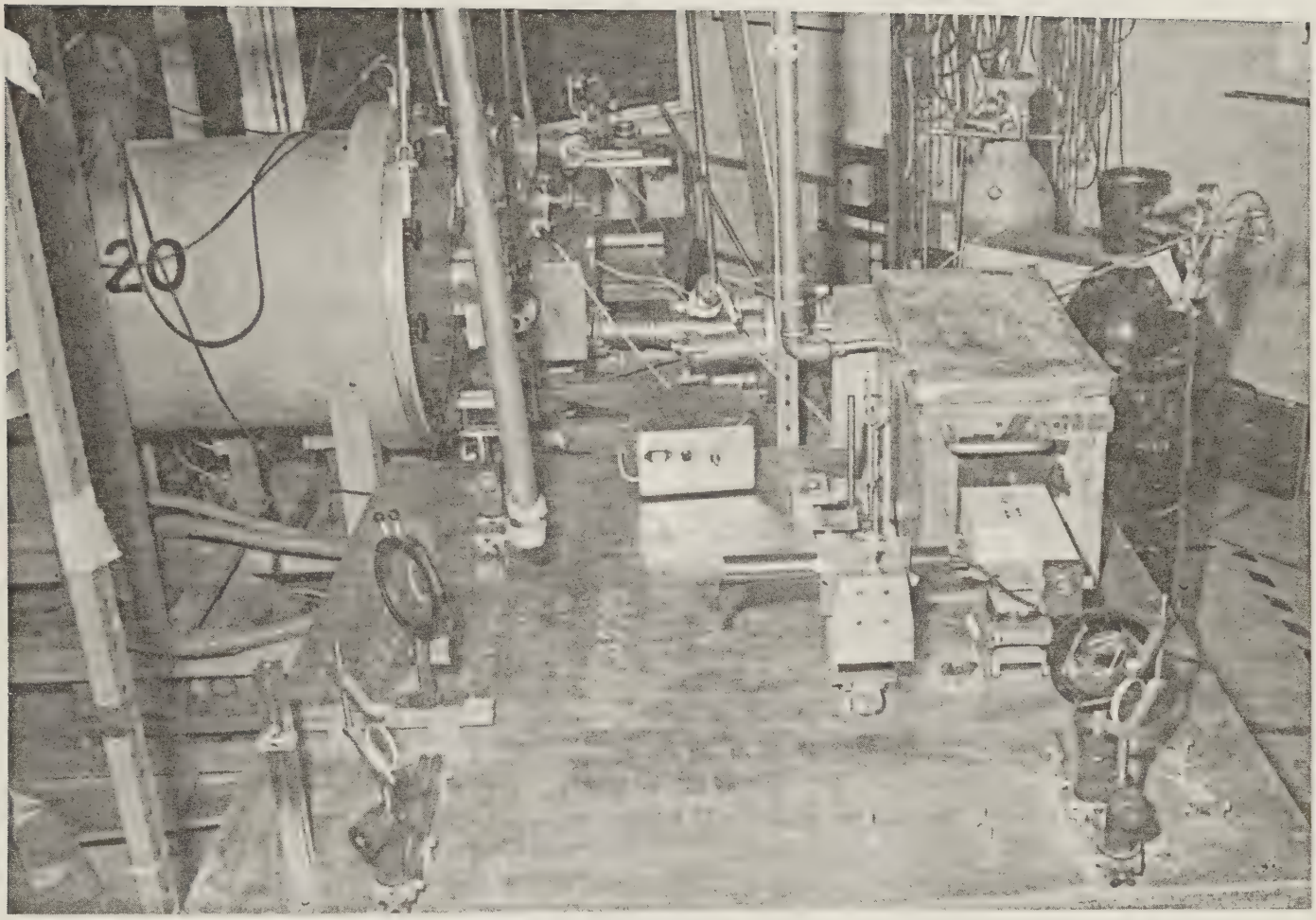


Photo 2 - Le canon à électrons APEX 520 de S^3, la cellule d'excitation et la ligne de mesure temporelle (le PM est dans la boîte de plomb)

Montage n° 1

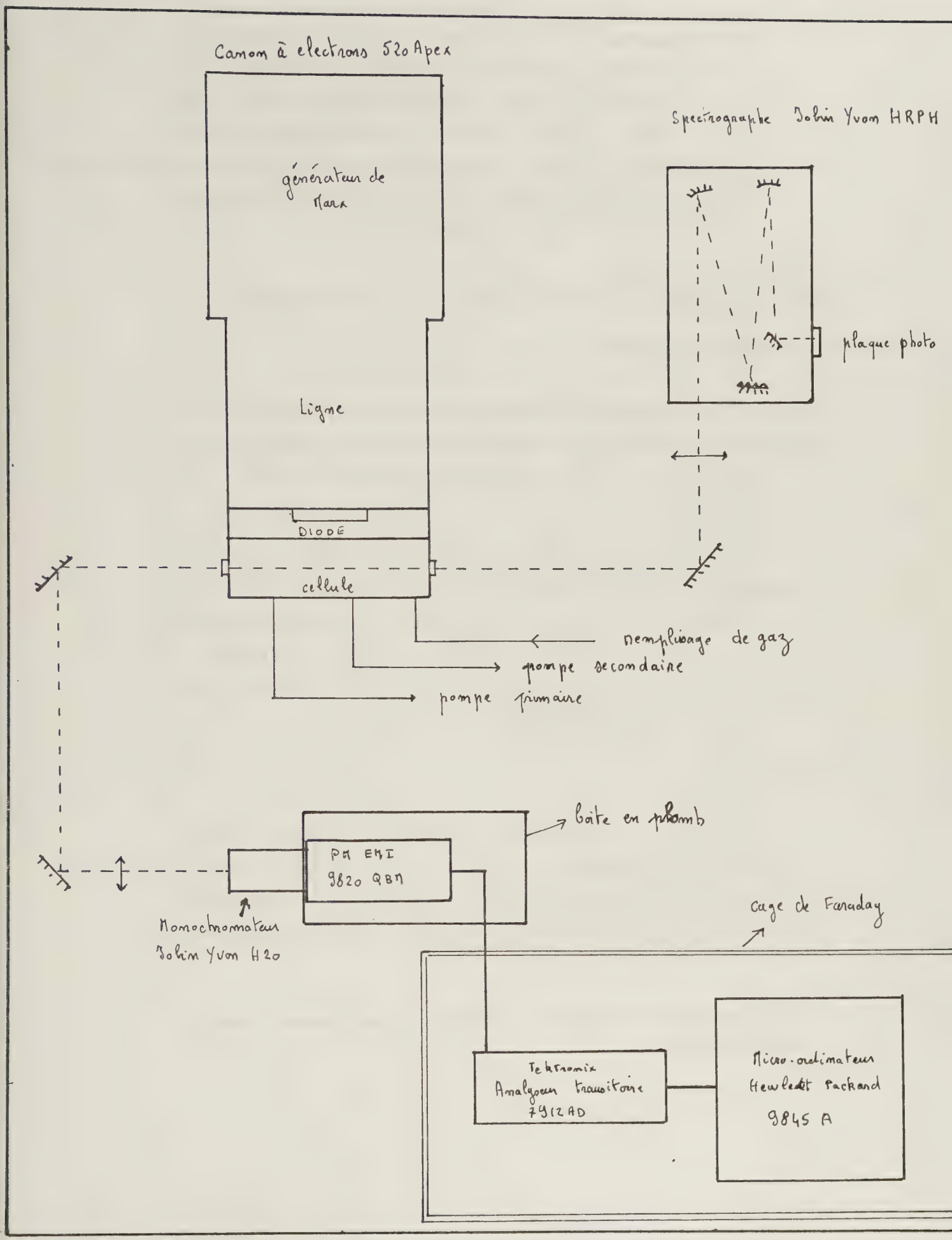


fig 2.-

3) La possibilité de placer deux miroirs à l'intérieur de la cellule permet une étude de l'absorption de lumière dans le milieu. La méthode de mesure de l'absorption (réf.(11)) est fondée sur la valeur du rapport des intensités lorsque la cavité est réglée et déréglée (voir ann.III). Cette valeur du rapport peut alors être reliée directement au coefficient d'absorption.

II - DEUXIEME MONTAGE - CANON A ELECTRONS CGE_1

A - LE CANON A ELECTRONS

Le générateur de MARX est constitué de 20 étages de condensateurs céramiques d'une capacité de 1000 pF chacune permettant une tension maximale de 15 KV chacun. Le principe de fonctionnement est identique au canon 520 Apex.

D'un point de vue technologique, il existe une différence essentielle entre les deux générateurs, à savoir que l'isolation électrique dans le CGE_1 est assurée par le SF6 (hexafluorure de soufre), alors que pour les 520 Apex l'isolation est assurée par 2,5 m3 d'huile, ce qui entraîne des difficultés beaucoup plus importantes de maintenance du canon 520 Apex.

B - LA CELLULE

L'anode est constituée par une feuille de KAPTON aluminisée de 25 µm d'épaisseur et de surface 10 x 50 mm2 reposant sur une grille à structure HIBACHI. Cette grille a pour but de renforcer la feuille pour pouvoir monter à des pressions de 5 bars dans la cellule.

Les caractéristiques du canon CGE_1 sont résumées dans le tableau suivant :

.../...

Energie crête	150 keV
Courant crête post-feuille	600 A
Durée de l'impulsion	10 ns
Temps de montée	1 ns
Energie délivrée	1 J

Canon CGE_1

C - MONTAGE OPTIQUE - SYSTEME DE POMPAGE - MESURE DE PRESSIONS

Tous les éléments utilisés dans le 2ème montage expérimental sont identiques à ceux utilisés dans le ler montage. On notera que nous n'avons pas protégé le photomultiplicateur, les émissions de rayons X étant beaucoup moins importantes dans le cas du canon CGE_1.

Les acquisitions de données ont été effectuées avec les mêmes appareils que dans le ler montage.

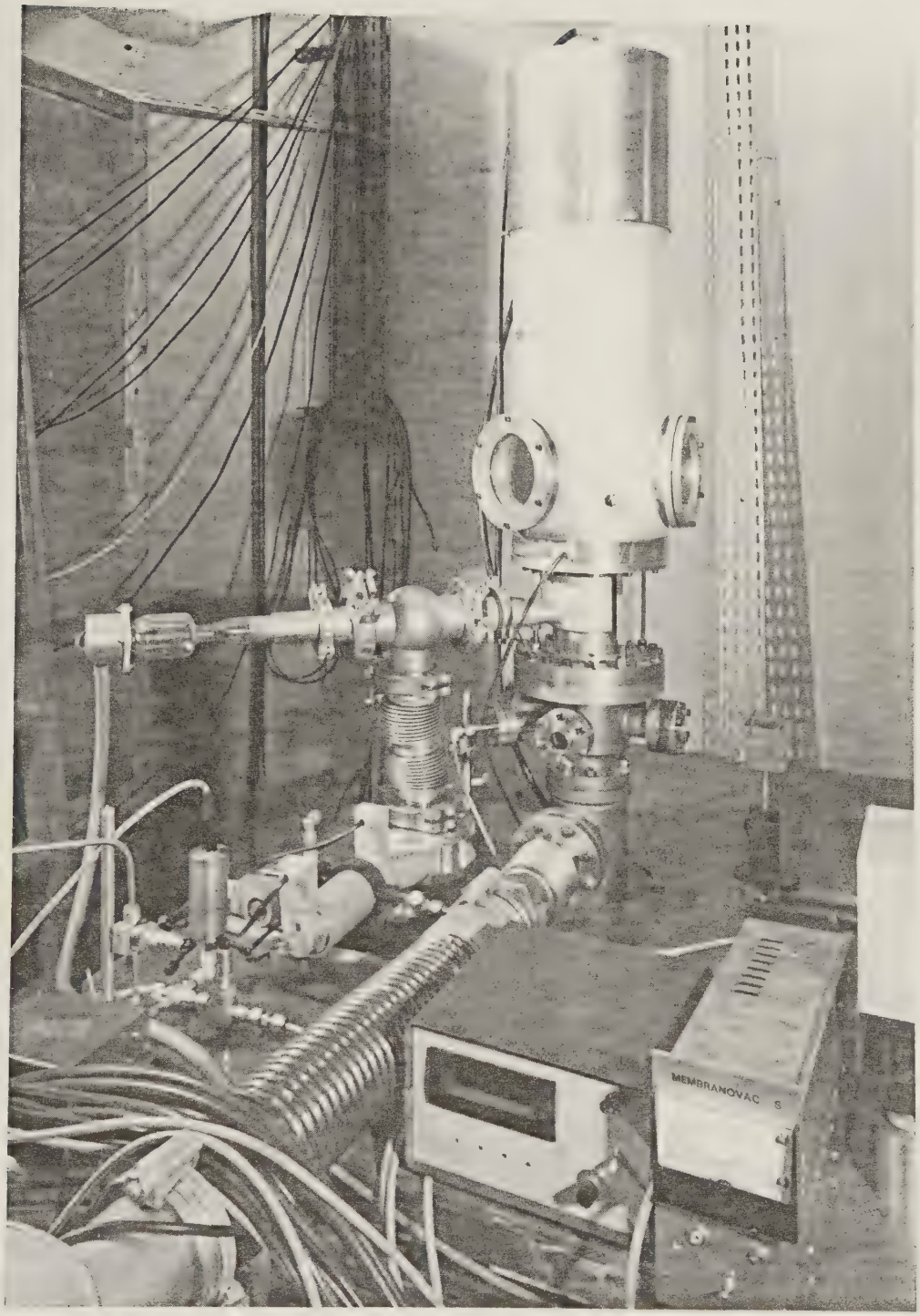


Photo 4 - Canon à électrons type CGE 1

Montage n° 2

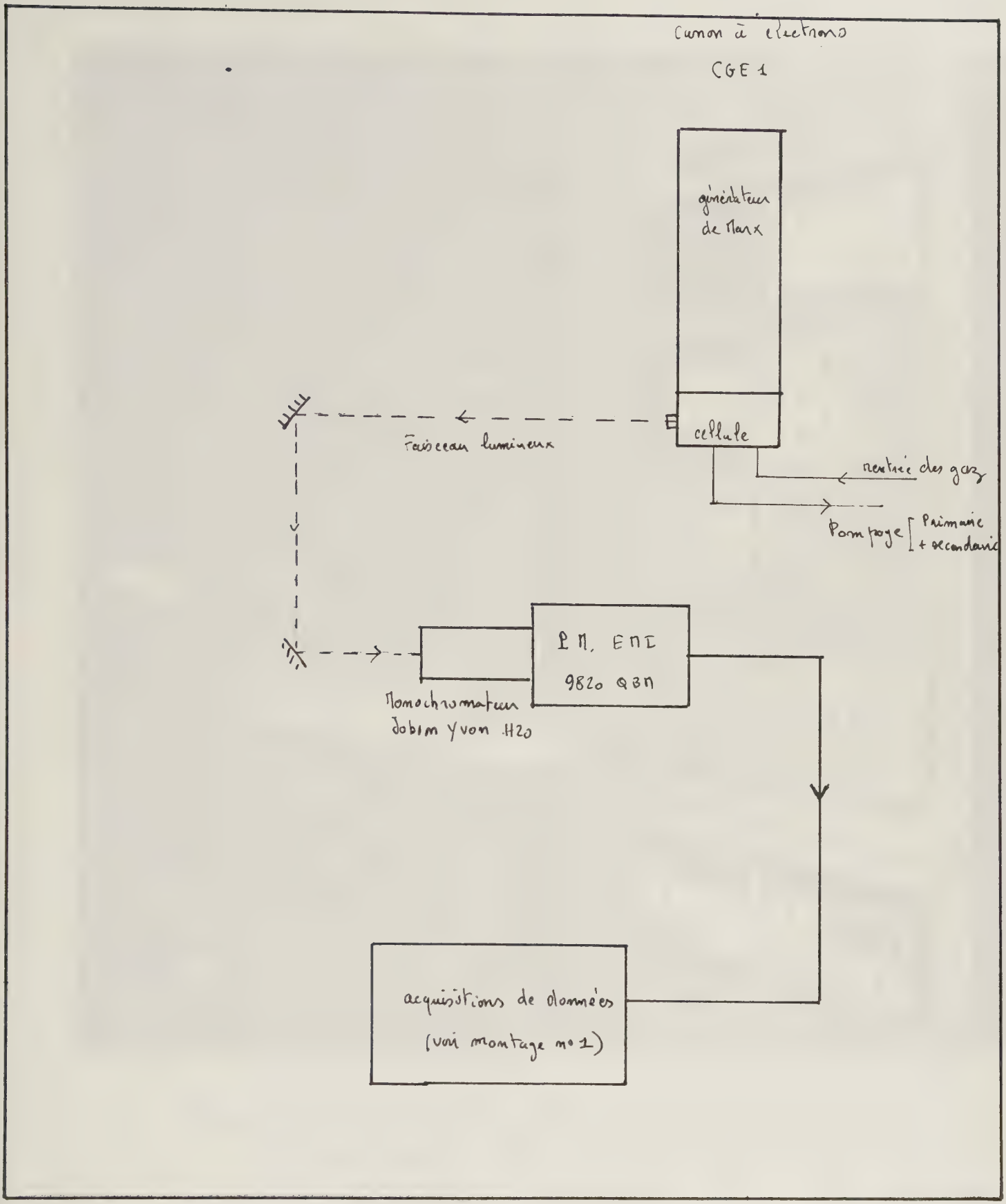


fig 3.-

Photo 3 - L'analyseur de transitoire Tektronix 7912 AD et le micro-ordinateur 9845 A de Hewlett Packard

CHAPITRE IV - Observation spectroscopique de la transition Ar^+ Xe vers le fondamental Ar Xe^+

I - CARACTERISTIQUES EXPERIMENTALES

Toutes les expériences de spectroscopie ont été réalisées sur le montage n° 1. Nous avons procédé à la recherche des différentes raies que l'on pouvait mettre en évidence dans un mélange Ar Xe.

Plusieurs plaques photographiques ont été réalisées pour les mélanges d'argon et de xenon à des pressions très différentes, [(0,5B Xe, 2B Ar), (0,5B Ar, 0,5B Xe), (0,25B Xe, 0,5B Ar) et (0,5B Ar, 40 mb Xe)].

Toutes les plaques réalisées mettent en évidence l'existence de trois raies dans la zone 3000 à 3500 A° (1).

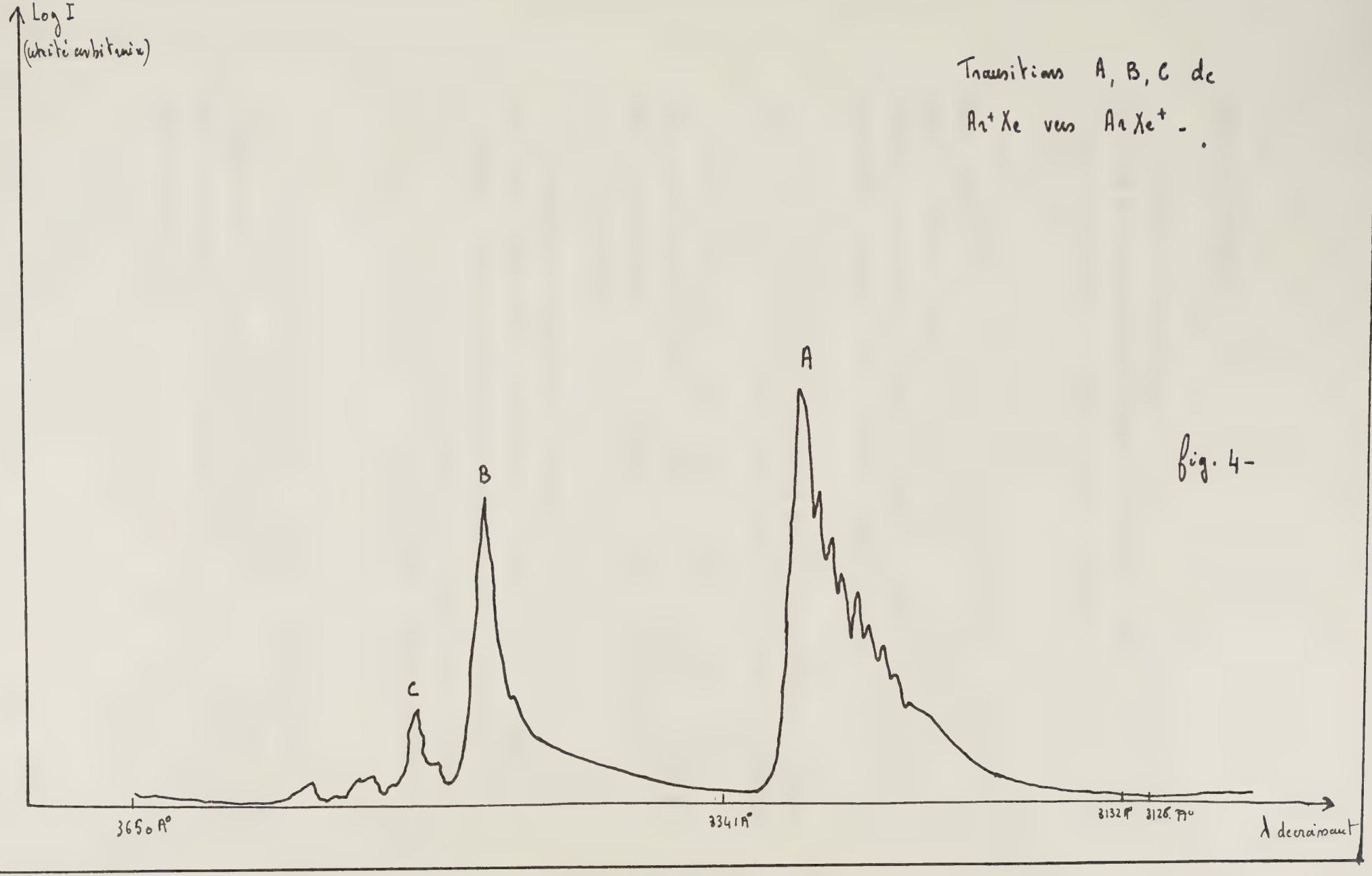
Ces trois raies centrées à 3295 A°, 3458 A°, 3491 A° sont attribuées aux transitions de $Ar^+1/2$ Xe ou $Ar^+3/2$ Xe vers le fondamental Ar $Xe^+3/2$. Ces raies déjà mises en évidence par TANAKA correspondent pratiquement à l'écart en énergie des atomes séparés : $Ar^+3/2$ $Xe^+3/2$ et $Ar^+1/2$ $Xe^+3/2$.

Nous avons, d'autre part, vérifié que ces raies n'apparaissaient pas (dans les mêmes conditions expérimentales) dans l'argon seul, ni le xenon seul.

La densitométrisation de ces plaques (fig. 4) qui reproduit fidèlement , le spectre donné par TANAKA nous amène à faire plusieurs remarques.

(1) Nous ne nous sommes pas intéressés aux raies situées à 5081 & 5451 A° données par TANAKA, restreignant notre étude au domaine U.V.

.../...



Transitions A, B, C de Ar^+Xe vers $ArXe^+$.

fig. 4-

II - ANALYSE DES RESULTATS

Toutes ces émissions observées sont de fortes intensités, et cela même à des pressions d'argon et de xenon faibles (15 mb Ar, 15 mb Xe) où le dépôt en énergie dans la cellule est faible, (< 0,05 %).

La raie issue du niveau $Ar^{+}1/2$ Xe centrée à 3295 A° est nettement plus intense que celles issues du niveau $Ar^{+}3/2$ Xe centrées à 3458 A° et 3495 A°. Nous pouvons rapprocher ce résultat de ceux de TOULOUSE et de SZOKE qui, bien que dans des conditions expérimentales différentes, ne voient pas les raies à 3458 A° et 3495 A°.

La densitométrisation des plaques photo fait apparaître sur la raie 3295 A° une structure sans doute due à des niveaux rotationnels.

La structure de ces raies reste identique pour des pressions d'argon et de xenon, variant de 0,25B à 2B (aux intensités intégrées près), ce qui montre que ces différents niveaux tendent vers une situation d'équilibre.

Il aurait été intéressant d'améliorer la résolution de ces niveaux afin de déterminer précisément la structure et d'en déduire différentes données spectroscopiques telles que la constante de rotation, la littérature faisant défaut sur ce sujet. Nous n'avons pu effectuer ce travail au laboratoire, ne disposant pas de moyens de résolution assez puissants.

En résumé, ces spectres ont mis en évidence les formations des ions $Ar^{+}1/2$ Xe et $Ar^{+}3/2$ Xe dans un mélange Ar Xe excité par un faisceau d'électrons énergétiques (300 keV), dont les désexcitations radiatives donnent les raies centrées à 3285, 3450 et 3495 appelées respectivement A, B, C.

CHAPITRE V - Etude cinétique 1 : Cinétique initiale

Nous nous sommes occupés dans ce chapitre des réactions essentielles qui interviennent dans l'observation temporelle de la fluorescence de l'ion hétéronucléaire Ar^+ Xe. Ces réactions concernent toutes les voies qui contribuent, soit à la formation, soit à la disparition de Ar^+ Xe. Nous ne prendrons pas en compte les voies de formations de Ar Xe^+ à partir des ions $Xe^+1/2$ et $Xe^+3/2$.

I - CINETIQUE DE FORMATION DE Ar^+ Xe

1) Les pressions sont suffisamment élevées pour considérer que les atomes excités dans un grand nombre d'états, relaxent rapidement vers le niveau fondamental de l'état excité.

La figure 5 montre le schéma cinétique des réactions envisagées dans le mélange Ar Xe et le tableau 3, les valeurs des constantes de réactions connues.

Les électrons de hautes énergies ionisent les atomes d'argon pour former les deux espèces ioniques $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$.

$$e^-_{rapide} + Ar \longrightarrow \begin{cases} Ar^+1/2 + e^-_{rapide} + e_{lent} \\ Ar^+3/2 + e^-_{rapide} + e_{lent} \end{cases}$$

L'électron "secondaire" ou "lent" créé en même temps que Ar^+ possède une énergie qui peut atteindre une dizaine d'électrons volts.

NOTA On rappèle que Ar^+ Xe désigne aussi bien $Ar^+3/2$ Xe que $Ar^+1/2$ Xe. Les notations seront précisées ultérieurement dans l'exposé quand cela sera justifié.

.../...

Ils sont ensuite rapidement thermalisés vers 1 eV (réf.(12,13). Les ions $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$ peuvent alors être rapidement mélangés par les électrons pour tendre vers l'équilibre statistique $\frac{[Ar^+3/2]}{[Ar^+1/2]} = 2$ si la densité électronique est suffisamment élevée. (ici 10^{14} à 10^{15} cm $^{-3}$ dans le montage n° 1). Les ions disparaissent ensuite par différentes voies de collisions à 2 ou 3 corps qui sont plus ou moins prépondérantes suivant les pressions d'argon et de xenon fixées.

2) $Ar^+3/2$ peut réagir avec deux atomes d'argon pour former la molécule ionique homonucléaire Ar_2^+ stable dans son état fondamental, alors que $Ar^+1/2$ ne peut former $Ar_2{}^+1/2$, les courbes de potentiel correspondantes étant dissociatives.

3) Les ions $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$ peuvent réagir par collisions à trois corps pour former $Ar^+1/2$ Xe ou $Ar^+3/2$ Xe.

$$Ar^+3/2 + 2\ Xe \longrightarrow Ar^+3/2\ Xe + Xe \qquad (1)$$
$$Ar^+\ 3/2 + Ar + Xe \longrightarrow Ar^+3/2\ Xe + Ar \qquad (2)$$
$$Ar^+\ 1/2 + 2\ Xe \longrightarrow Ar^+1/2\ Xe + Xe \qquad (3)$$
$$Ar^+\ 1/2 + Ar + Xe \longrightarrow Ar^+1/2\ Xe + Ar \qquad (4)$$

Les valeurs des constantes des réactions (3) et (4) sont données dans le tableau 3 (réf.(10). Il n'existe pas de données sur les constantes des réactions (1) et (2).

NOTA Nous n'avons pas envisagé de processus de formation de Ar^+ Xe par photoionisation de molécule Ar Xe. En effet, ces molécules Ar Xe à liaison de type Van der Waals n'existent pas dans nos mélanges vu les pressions auxquelles des expériences ont été effectuées.

4) Les ions $Ar^+3/2$ et $Ar^+1/2$ peuvent enfin réagir par collision simple avec le xenon.

$$Ar^+ + Xe \longrightarrow Xe^+ + Ar$$

.../...

Il n'existe pas de donnée dans la littérature sur la valeur de la constante de cette réaction à transfert de charge.

5) Ar^+ 1/2 Xe et Ar^+ 3/2 Xe peuvent être mélangés par les électrons.

6) La molécule ionique Ar^+ Xe peut se désexciter de plusieurs façons :

a) par désexcitation radiative,
$Ar^+ Xe \longrightarrow Ar\ Xe + h\nu$

b) par "quenching" de Ar^+ Xe par l'argon ou le xenon,
$Ar^+ Xe + Ar \longrightarrow$
$Ar^+ Xe + Xe \longrightarrow$

c) par recombinaison électronique dissociative,
$Ar^+ Xe + e^- \longrightarrow Ar^* + Xe + e^-$

7) Il existe d'autres réactions qui interviennent indirectement sur la désexcitation de Ar^+ Xe par recombinaison électronique dissociative. En effet, ces réactions agissent sur la densité électronique et donc sur la réaction $Ar^+ Xe + e^- \longrightarrow Ar^* + Xe + e^-$

Toutes ces réactions sont résumées dans le tableau n° 4. Elles seront prises en compte pour le calcul des densités électroniques par le programme "cin" dont nous aurons besoin ultérieurement. Les valeurs des constantes sont prises dans les réf. 10, 14, 15 (voir annexe IV).

8) Nous allons faire quelques remarques sur certaines réactions des tableaux 3 et 4.

a) Les constantes des réactions $Ar_2^+ + e^-$ et $Xe_2^+ + e^-$ dépendent fortement de la température électronique des électrons lents. D'après (14) (p.105), on peut appliquer les formules suivantes :

.../...

$$k\ Ar_2^+ + e^- = 7{,}5\ 10^{-7} \left(\frac{Tel}{300}\right)^{-0{,}67}\ m3\ 0^{-1}$$

$$k\ Xe_2^+ + e^- = 1{,}6\ 10^{-6} \left(\frac{Tel}{300}\right)^{-0{,}5}$$

Si on suppose que la température électronique est comprise entre $\frac{1}{40}$ et (300° K) et 1 eV (plus proche de 1 eV), les constantes : $k\ Ar_2^+ + e^-$ et $k\ Xe_2^+ + e^-$ sont comprises entre 10^{-6} et 10^{-7} (plus proche de 10^{-7}).

Il n'existe aucune donnée dans la littérature concernant la recombinaison dissociative électronique de $Ar^+ Xe$ et de $Ar Xe^+$; c'est pourquoi, nous avons estimé la valeur de la constante de $Ar^+ Xe + e^- \longrightarrow Ar^+ + Xe + e^-$ entre 10^{-6} et 10^{-7} par analogie avec $Ar_2^+ + e^-$ et $X_2^+ + e^-$.

b) Nous n'avons pas trouvé de données dans la littérature sur le mélange des états $Ar^+ 1/2$ et $Ar^+ 3/2$ par les électrons, mais nous pouvons supposer qu'il est très rapide devant la disparition des ions atomiques par les réactions à trois corps de type : $Ar^+ + X + M \longrightarrow$ (où X et M désignent, soit Ar, soit Xe). Ceci sera justifié plus loin.

c) Certains des états excités Ar^* et Xe^* (formés à partir de $Ar_2^+ + e^-$ et $Xe_2^+ + e^-$) sont résonnants, d'autres métastables. La différence entre les états métastables et résonnants peut être ignorée pour le calcul des densités électroniques.

d) Le tableau 4 ne prend pas en compte les réactions du type :

$$Ar_2^+ + 2Ar \longrightarrow Ar_3^+ + Ar \qquad k = 4\ 10^{-33}\ cm^6\ s^{-1}$$

$$Xe_2^+ + Xe + Ar \longrightarrow Xe_3^+ + Ar \qquad k = 4{,}5\ 10^{-32}\ cm^6\ s^{-1}$$

(réf. (15)

qui seront toujours beaucoup plus lentes que la recombinaison électronique.

.../...

e) Nous négligeons le mélange des états ioniques $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$ par l'argon, la constante de cette réaction étant très faible, $k = 2\ 10^{-16}$ cm 3 s^{-1} (réf.(17)).

f) Certaines réactions entre les espèces transitoires auraient pu être ignorées. Nous ne l'avons pas fait, le programme "cin" nous permettant d'inclure ces réactions (30 réactions maximum).

g) Nous négligeons les recombinaisons du type :
$Ar^+ + e^- \longrightarrow Ar^{**} + h\nu$, et,
$Ar^+ + e^- + e^- \longrightarrow Ar^* + e^-$,
qui ont été étudiées par CHEN (réf.(21)).
Une valeur de la constante est donnée par PUESCH (réf.(22)) :
$k = 4\ 10^{-16}\ Ne^{0,3}\ Te^{-4,45}\ s^{-1}$.
Aux densités électroniques auxquelles ont été faites les expériences, ces recombinaisons sont beaucoup plus lentes que la disparition de Ar^+.

Nous voyons donc que le mélange Ar Xe comporte beaucoup d'inconnues quant aux réactions de formation et de désexcitation de Ar^+ Xe. Nous avons donc cherché à mesurer les constantes qui nous étaient accessibles dans nos conditions expérimentales.

.../...

Schéma cinétique : Argon - Xenon

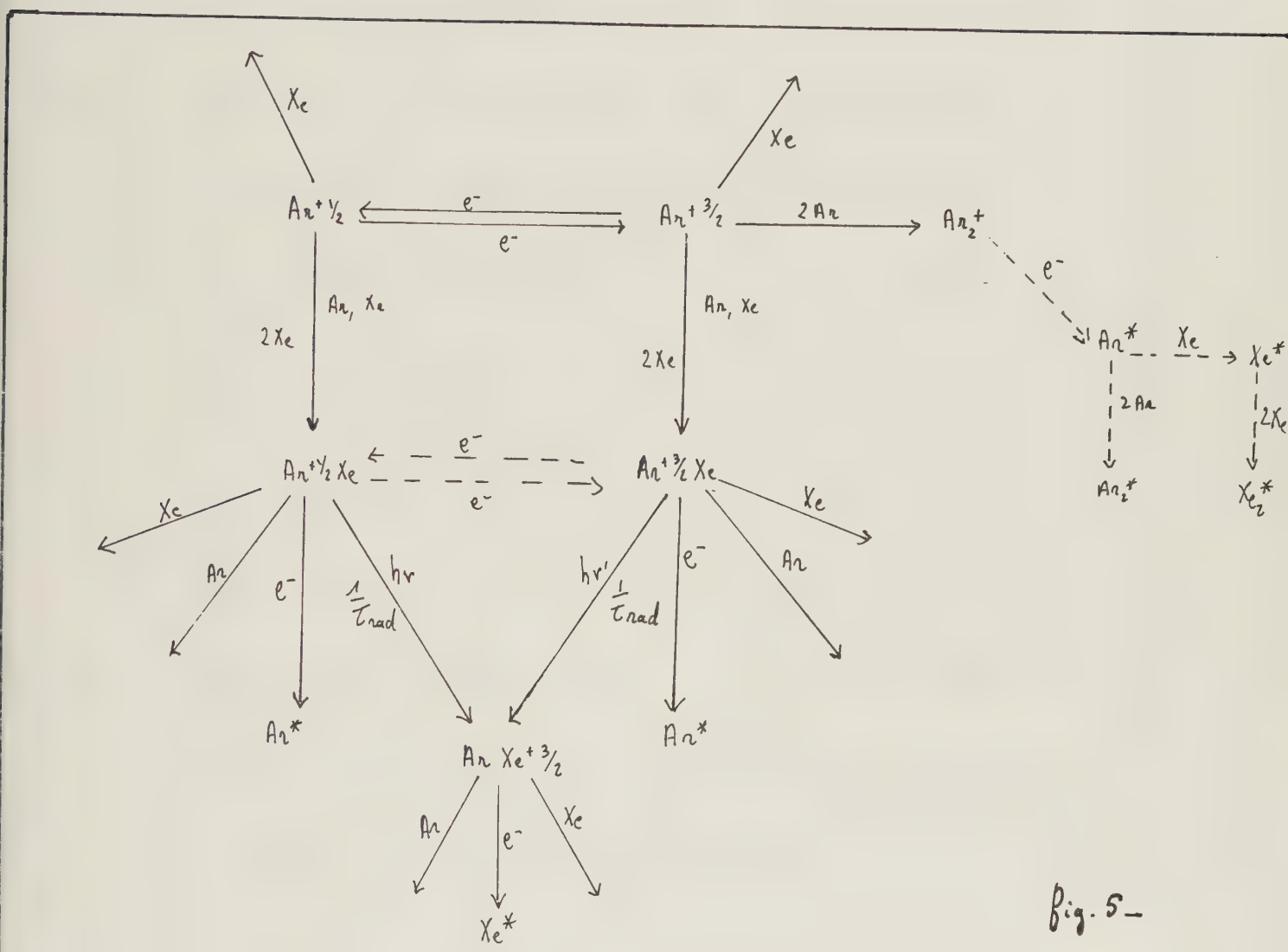


fig. 5-

.../...

TABLEAU 3

REACTIONS	CONSTANTE
$Ar^+1/2 + Ar + Xe \longrightarrow Ar^+1/2\ Xe + Ar$	$5\ 10^{-31}\ cm^6\ s^{-1}$
$Ar^+1/2 + 2\ Xe \longrightarrow Ar^+1/2\ Xe + Xe$	$3,4\ 10^{-32}\ cm^6\ s^{-1}$
$Ar^+3/2 + Ar + Xe \longrightarrow Ar^+3/2\ Xe + Ar$	cste inconnue
$Ar^+3/2 + 2\ Xe \longrightarrow Ar^+3/2\ Xe + Xe$	cste inconnue
$Ar^+ + Xe \longrightarrow$ produits (1)	cste inconnue
$Ar^+\ Xe + Ar \longrightarrow$ produits	cste inconnue
$Ar^+\ Xe + Xe \longrightarrow$ produits	cste inconnue
$Ar^+\ Xe \longrightarrow Ar\ Xe^+ + h\nu$	durée de vie inconnue
$Ar^+\ Xe + e^- \longrightarrow Ar^* + Xe$	cste inconnue
$Ar^+3/2 + 2Ar \longrightarrow Ar_2^+ + Ar$	$2,5\ 10^{-31}\ cm^6\ s^{-1}$

(1) L'écriture Ar^+ ou $Ar^+\ Xe$ signifie qu'il s'agit indifféremment de $Ar^+1/2$ ou $Ar^+3/2$ (de même pour $Ar^+\ Xe$).

.../...

RÉACTIONS	CONSTANTES
$Ar_2^+ + e^- \longrightarrow Ar^* + Ar$	dépend de la T° électronique : 10^{-6} cm^3 s^{-1} à 10^{-7} cm^3 s^{-1}
$Ar^* + Ar^* \longrightarrow Ar^+ + e^- + Ar$	10^{-9} cm^3 s^{-1}
$Ar^* + 2\,Ar \longrightarrow Ar_2^* + Ar$	$7\,10^{-33}$ cm^6 à 10^{-32} cm^6 s^{-1}
$Ar_2^* + Ar_2^* \longrightarrow Ar_2^+ + e^- + Ar$	10^{-9} cm^3 s^{-1}
$Ar_2^* \longrightarrow 2\,Ar + h\nu$	16 à 150 ns suivant les auteurs
$Xe^+ + 2\,Xe \longrightarrow Xe_2^+ + Xe$	$2\,10^{-31}$ cm^6 s^{-1}
$Xe_2^+ + e^- \longrightarrow Xe^* + Xe$	dépend de la T° électronique : 10^{-6} à 10^{-7} cm^3 s^{-1}
$Xe^* + Xe^* \longrightarrow Xe^+ + e^- + Xe$	$5\,10^{-10}$ cm^3 s^{-1}
$Xe^* + 2\,Xe \longrightarrow Xe_2^* + Xe$	$5\,10^{-32}$ cm^6 s^{-1}
$Xe_2^* + Xe_2^* \longrightarrow Xe_2^+ + 2\,Xe + e^-$	10^{-9} cm^3 s^{-1}
$Ar_2^+ + Xe \longrightarrow Xe^+ + 2\,Ar$	$5\,10^{-10}$ cm^3 s^{-1}
$Ar_2^+ + Xe \longrightarrow Ar\,Xe^+$	$2\,10^{-10}$ cm^3 s^{-1}
$Ar\,Xe^+ + Ar \longrightarrow Xe^+ + 2\,Ar$	$5\,10^{-11}$ cm^3 s^{-1}
$Ar\,Xe^+ + Xe \longrightarrow Xe_2^+ + Ar$	$7\,10^{-10}$ cm^3 s^{-1}
$Xe^+ + 2\,Ar \longrightarrow Ar\,Xe^+$	$2\,10^{-31}$ cm^6 s^{-1}
$Ar\,Xe^+ + e^- \longrightarrow Ar^* + Xe$	estimé entre : 10^{-6} et 10^{-7} cm^3 s^{-1}
$Ar^* + Xe \longrightarrow Xe^* + Ar$	$2\,10^{-10}$ cm^3 s^{-1}
$Ar_2^* + Xe \longrightarrow Xe^* + 2\,Ar$	$3\,10^{-10}$ cm^3 s^{-1}
$Xe^* + 2\,Ar \longrightarrow [Ar\,Xe]^* + Ar$	10^{-33} cm^6 s^{-1}

TABLEAU 4

.../...

CHAPITRE VI - Etude cinétique 2 : Mesure des constantes

I - SCHEMA CINETIQUE

Nous avons vu sur la figure 5 quel était le schéma cinétique envisagé. Nous allons simplifier ce schéma par souci de commodités et de clarté du raisonnement.

Le mélange par les électrons, étant très rapide devant toutes les autres réactions de disparition des ions $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$, nous permet de simplifier le schéma cinétique de la manière suivante, (fig. 6). La justification algébrique sera donnée au chapitre VII.

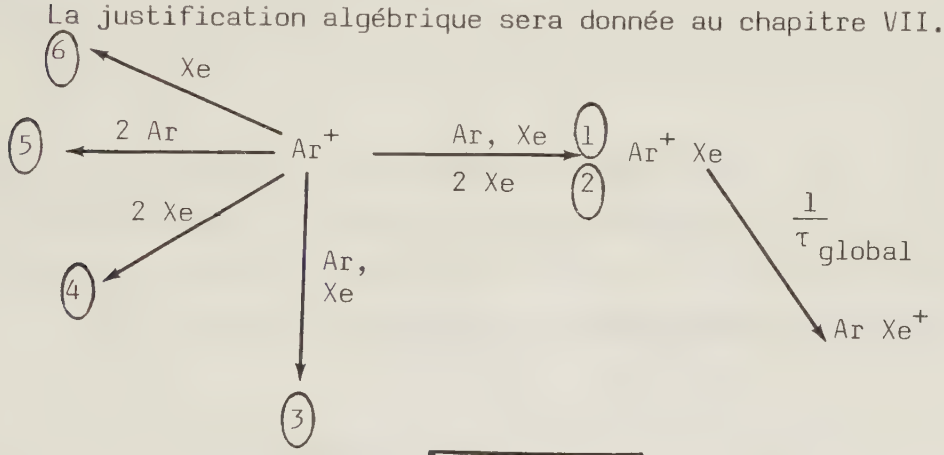


FIGURE 6

Le fait d'affirmer que le mélange de Ar^+ 1/2 et Ar^+ 3/2 par les électrons est très rapide devant la disparition de $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$ est confirmé expérimentalement.

En effet, l'étude de la fluorescence à 3295 et 3450 A° donne des temps de disparition des ions atomiques identiques. Nous voyons en fait, la disparition de $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$.

.../...

Ar^+ Xe peut désigner $Ar^+1/2$ Xe ou $Ar^+3/2$ Xe. Il suffit alors de prendre comme constante de formation de Ar^+ Xe, celle correspondant, soit à $Ar^+1/2$ Xe, soit celle à $Ar^+3/2$ Xe suivant que l'on regarde la fluorescence issue de $Ar^+1/2$ Xe ou $Ar^+3/2$ Xe.

Dans le cas où l'on regarde la fluorescence issue de $Ar^+1/2$ Xe (respect $Ar^+3/2$ Xe), il faudra alors prendre pour les voies ③, les constantes correspondant à la formation de $Ar^+3/2$ Xe (respect $Ar^+1/2$ Xe).

$\left(\frac{1}{\tau}\right)$ global désigne la désexcitation de Ar^+ Xe sous forme radiative, par le quenching dû à Ar et Xe, et par la recombinaison électronique dissociative.

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau}\ \text{global} = \left(\frac{1}{\tau}\right)\text{radiatif} + \left(\frac{1}{\tau}\right)\ \text{quenching} + \left(\frac{1}{\tau}\right)\ \text{recomb. élec.}$$

II - EXPRESSION DE LA DENSITE $[Ar^+ Xe]$ EN FONCTION DU TEMPS

Les équations algébriques regissant la disparition de Ar^+ et la population de Ar^+ Xe s'écrivent :

$$\text{I} \begin{cases} \dfrac{d\,Ar^+}{dt} = \left[- k_1[Ar]\,[Xe] - k_2\,[Xe]^2 - k_3\,[Ar]\,[Xe] - k_4\,[Xe]^2 - k_5\,[Ar]^2 - k_6\,[Xe] \right] Ar^+ \\ \dfrac{d\,Ar^+\,Xe}{dt} = k_2\,[Xe]^2\,[Ar^+] + k_1[Ar]\,[Xe]\,[Ar^+] - \dfrac{Ar^+\,Xe}{\tau_1} \end{cases}$$

k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6 désignent les valeurs des constantes des réactions du schéma cinétique de la figure 5 correspondant aux voies 1, 2, 3, 4, 5 et 6.

$$\text{Posons} \begin{cases} \dfrac{1}{\tau_o} = k_1\,[Ar]\,[Xe] + k_2\,[Xe]^2 + k_3\,[Ar]\,[Xe] + k_4\,[Xe]^2 + k_5\,[Ar]^2 + k_6\,[Xe] \\ \dfrac{1}{\tau_1} = \dfrac{1}{\tau}_{rad.} + k_q\,[Ar] + k'_q\,[Xe] + k_{recomb.}\,[e^-] \end{cases}$$

.../...

La résolution du système I donne :

$$\begin{cases} Ar^+ = N_o \, e^{-t/\tau_o} \\ Ar^+ Xe = \dfrac{\left[k_1 [Ar][Xe] + k_2 [Xe]^2\right] N_o \left(e^{-t/\tau_1} - e^{-t/\tau_o}\right)}{\frac{1}{\tau_o} - \frac{1}{\tau_1}} \end{cases}$$

où N_o représente la densité des ions Ar^+ créés à l'instant = o.

Nous verrons plus loin que les conditions dans lesquelles sont faites nos expériences, entraînent que τ_1 est de l'ordre de quelques nanosecondes, donc toujours beaucoup plus faible que τ_o.

Toutes les expériences effectuées pour les mesures de constantes tiennent compte de l'inégalité.

$$\frac{1}{\tau_1} >> \frac{1}{\tau_o}$$

En observant la désexcitation radiative de $Ar^+ Xe$ en temps long, nous voyons donc que la décroissance de $Ar^+ Xe$ reflètera la disparition de Ar^+ par les différentes voies envisagées.

Ce résultat était évident intuitivement.

Précisons d'ailleurs que nous avons toujours observé (pour la mesure des temps de décroissance) une seule décroissance exponentielle (par traitement du signal en coordonnée semi-log), ce qui confirme l'hypothèse antérieure, quant à l'observation d'une seule exponentielle en temps long. En effet, cela ne permet pas d'affirmer quelle est l'exponentielle qui possède le temps le plus court.

Nous avons donc pu déterminer expérimentalement certaines valeurs de constantes de réactions.

.../...

III - REMARQUE PRELIMINAIRE SUR LE CALCUL DE L'INCERTITUDE DE LA PENTE DES DIAGRAMMES DE STERN-VOLMER

Il n'y a pas de cause d'erreurs systématiques commises dans les mesures expérimentales effectuées. Ces erreurs sont de nature aléatoire (mesure du temps de déclin, légère dispersion des signaux observés lorsque l'on repère la mesure, dérive de la jauge de pression...). Ce sont ces résultats qui présentent une certaine dispersion qui détermine les barres d'erreurs dans le diagramme de STERN-VOLMER.

Nous avons donc tracé sur les diagrammes de STERN-VOLMER, les barres d'erreurs qui nous permettent d'affirmer que l'on obtient bien une droite.

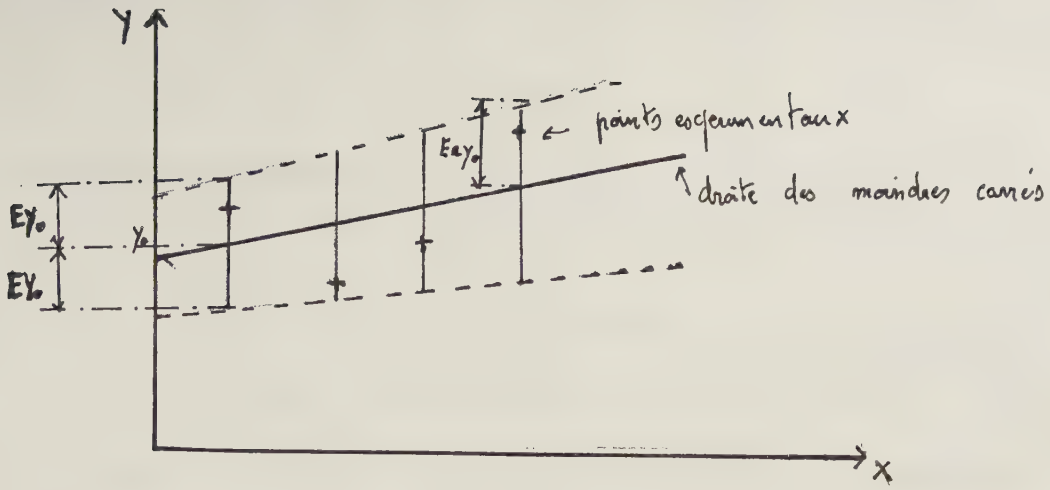
Ayant vérifié la linéarité du diagramme, nous avons déterminé la pente de la droite par la méthode des moindres carrés, les points expérimentaux représentant une certaine dispersion autour de la droite des moindres carrés.

Nous calculons ensuite l'incertitude sur la pente de la droite à partir de cette dispersion. Nous avons calculé l'erreur relative moyenne de la manière suivante :

$$E = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \left\{ \frac{[Yi - (ax_i + b)]^2}{Yi^2} \right\}^{1/2}$$

où Yi représente les points expérimentaux et "n", leur nombre.

Remarque : Dans le calcul des décroissances exponentielles, pour tracer les diagrammes de STERN-VOLMER, nous n'avons pas tenu compte de l'absorption par les espèces transitoires, telles que Ar_2^+, Ar_2^*, Xe_2^+, Xe_2^*. En effet, le programme "opt" (voir annexe II) nous montre que l'absorption est constante en fonction du temps, ce qui se traduit par une simple translation des diagrammes de STERN-VOLMER.



On peut alors montrer facilement que l'incertitude relative sur la pente, s'exprime en fonction du rapport "$r = \frac{Yn"}{Y_1}$.

$$\frac{\Delta k}{k} = \left(\frac{r + 1}{r - 1}\right) E$$

IV - DETERMINATION DE LA CONSTANTE $k_{Ar^+3/2 + 2\,Xe}$

Nous avons vu que l'équation régissant la décroissance de Ar^+ Xe en temps long, pouvait s'écrire :

$$\frac{1}{\tau} = k_1 [Ar][Xe] + k_2 [Xe]^2 + k_3 [Ar][Xe] + k_4 [Xe]^2 + k_5 [Ar]^2 + k_6 [Xe]$$

La détermination directe de la valeur de la constante $k_{Ar^+3/2 + 2\,Xe}$ par la méthode de STERN-VOLMER, exige une condition :

1) La réaction $Ar^+3/2 + 2$ Xe doit être nettement plus rapide que toutes les autres réactions telles que : $Ar^+1/2 + Ar + Xe$, $Ar^+3/2 + Ar + Xe$, $Ar^+ + Xe$, $Ar^+1/2 + 2$ Xe, et $Ar^+3/2 + 2$ Ar. Les constantes des réactions $Ar^+ + Xe$ et $Ar^+3/2 + Ar + Xe$ sont inconnues, mais ont été majorées et calculées plus loin. En prenant 10^{-12} cm3 s^{-1} pour la constante de la réaction $Ar^+ + Xe$ et $5\ 10^{-31}$ cm^6 s^{-1} comme borne supérieure de $Ar^+3/2 + Ar + Xe$, nous sommes capables de fixer les conditions de pression d'argon et de xenon pour mesurer $k_{Ar^+3/2 + 2\,Xe}$.

.../...

La détermination de la pente du diagramme de STERN-VOLMER (voir figure 7) par la méthode des moindres carrés, nous donne :

$$k_{Ar^+3/2 + 2\ Xe} = 3{,}68\ 10^{-31}\ cm^6\ s^{-1} \quad \text{à } 5\ \%$$

Remarque : L'évolution en fonction de la pression d'argon ou de xenon des courbes de fluorescence montre un temps de montée très court ne variant pratiquement pas avec la pression, et une décroissance variant rapidement avec la pression. Cela confirme l'hypothèse faite sur la disparition très rapide Ar^+ Xe devant la disparition de Ar^+. (A forte pression d'argon et faible pression de xenon, on retrouve le "τ" correspondant à k_{Ar^+} + 2 Ar bien connue).

Les expériences ont été faites en regardant la fluorescence de $Ar^+1/2$ Xe à 3290 et ceci nous amène à faire quelques remarques :

Nous savons que nous créons les deux états ioniques $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$. Supposons que le mélange des deux états par les électrons n'existe pas ; étudiant la fluorescence à 3290, nous aurions dû trouver une constante étale à celle de TOULOUSE ($\simeq 3\ 10^{-32}\ cm^6\ s^{-1}$) or, nous avons trouvé : $3{,}6\ 10^{-31}\ cm^6\ s^{-1}$.

Nous sommes donc amenés à faire l'hypothèse que le mélange par électrons de $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$ est beaucoup plus rapide que la disposition de $Ar^+3/2$ par la voie $Ar^+3/2$ + 2 Xe, la voie $Ar^+1/2$ + 2 Xe étant très lente.

Nous verrons encore plus loin une confirmation du mélange rapide de $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$ par les électrons (de l'ordre de 1 à 10 ns).

Nous pouvons donc conclure que nous avons amené la constante de la voie $Ar^+3/2$ + 2 Xe :

$$k_{Ar^+3/2 + 2\ Xe} = 3{,}6\ 10^{-31}\ cm^6\ s^{-1} \quad \text{à } 5\ \%$$

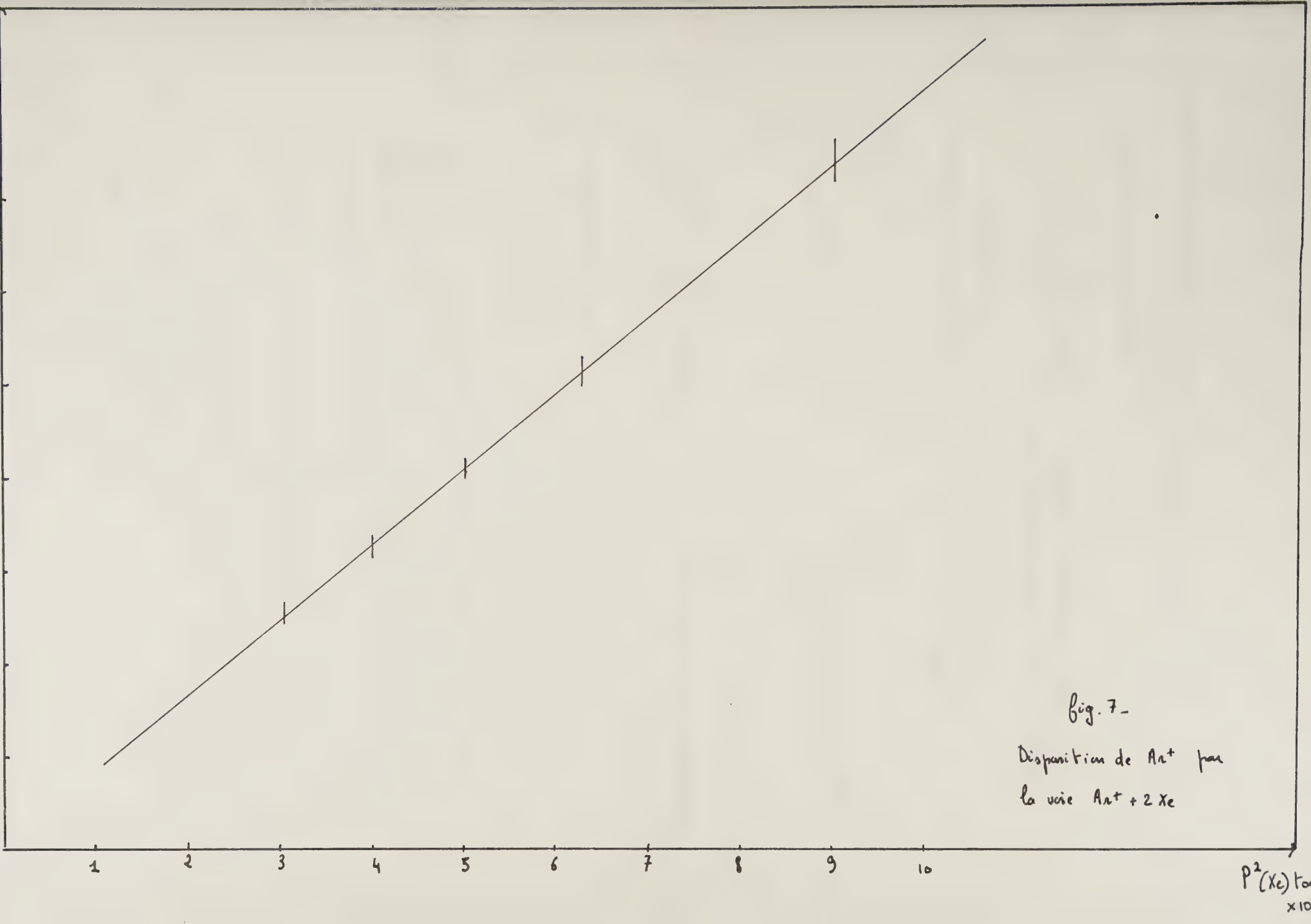


fig. 7 -

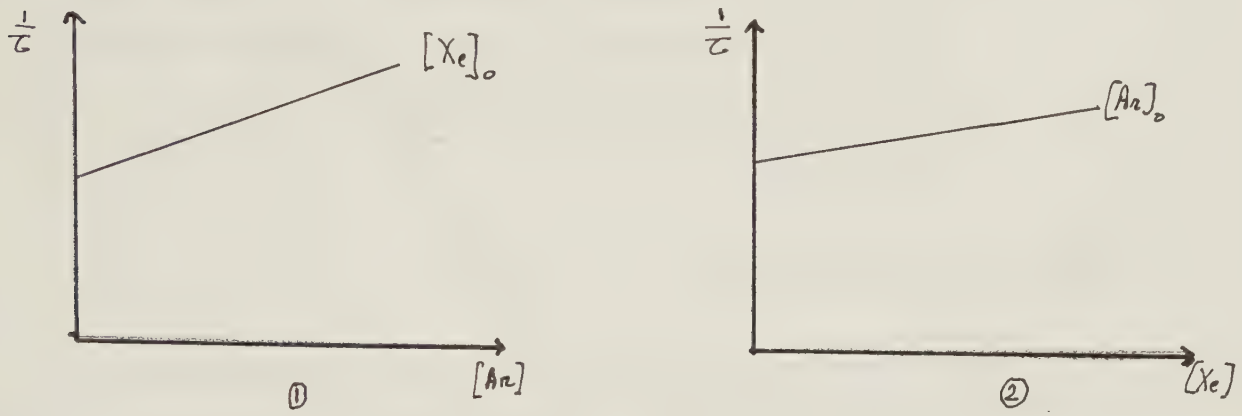
Disparition de Ar^+ par la voie $Ar^+ + 2\,Xe$

V - MESURE DES CONSTANTES $Ar^+ + Ar + Xe$ et $Ar^+ + Xe$

A - REMARQUES PRELIMINAIRES

Nous avons supposé qu'il existait une réaction à trois corps du type $Ar^+ + Ar + Xe$ et une à deux corps du type $Ar^+ + Xe$.

Supposons que l'on obtienne les graphes suivants, ($\frac{1}{\tau}$ représente la disposition de Ar^+) de $\frac{1}{\tau}$ qui soient linéaires :



La disparition de Ar^+ est de la forme :

$$(I)\quad \frac{1}{\tau} = a\,[Ar]\,[Xe] + b\,[Xe] + c\,[Ar] + d.$$

Nous nous intéressons à la disparition de Ar^+, ce qui veut dire que les constantes "c" et "d" sont nulles. En effet ici, $c\,[Ar]$ représente la voie $Ar^+ + Ar$ qui ne joue aucun rôle sur la décroissance de Ar^+ et "d" représente l'inverse de la durée de vie radiative de Ar^+ qui est nulle :

$$\left[\tau_{Ar^+_{1/2}} = 19 \text{ sec. et } \tau_{Ar^+_{3/2}} = \infty\right] \text{ (réf. (10)}$$

L'équation I s'écrit donc :

$$\frac{1}{\tau} = k_1\,Xe\,[Ar] + k_2\,[Xe],$$

en posant : $a = k_1$ et $b = k_2$.

.../...

La graphe (1) permet de déterminer k_1 et le graphe (2) donne la pente $k_1 [Ar] + k_2$ et donc, permet de déterminer $k_{2\ Ar^+ + Xe}$.

Deux remarques s'imposent :

1) Le graphe (1) étant linéaire, cela exclut la voie $Ar^+ + 2\ Ar$ qui donnerait une parabole.

2) Le fait que le graphe (1) donne pour $\frac{1}{\tau} = f [Ar]$ à $[Xe]$ fixée une pente non nulle, prouve à lui seul l'existence d'une voie à trois corps ici, $Ar^+ + Ar + Xe$.
(En effet, $Ar^+ + Ar \longrightarrow$ et $Ar^+ \xrightarrow{1/\tau} X + h\nu$ n'ont pas d'existence).

B - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Pour tracer le graphe (1) à $[Xe]$ fixée, nous nous sommes placés dans des conditions de pressions telles que la voie $Ar^+ + 2\ Ar$ soit très lente devant $Ar^+ + Ar + Xe$.

De même pour tracer le graphe (2), c'est-à-dire pour $[Ar]$ fixée, nous nous sommes placés dans des conditions de pressions telles que $Ar^+ + 2\ Xe$ soit très lent devant $Ar^+ + Ar + Xe$.

On a :

$$\left(\frac{1}{\tau}\right)_{Ar^+ 1/2\ Xe} = k_1 [Ar][Xe] + k_2 [Xe]$$

Les diagrammes de STERN-VOLMER nous donnent (fig. 8 & 9) :

$k_{(Ar^+ + Ar + Xe)} = 6,5\ 10^{-31}$ à 5 % près

$k_{(Ar^+ + Xe)} = 9,8\ 10^{-13}$ à 4 % près

.../...

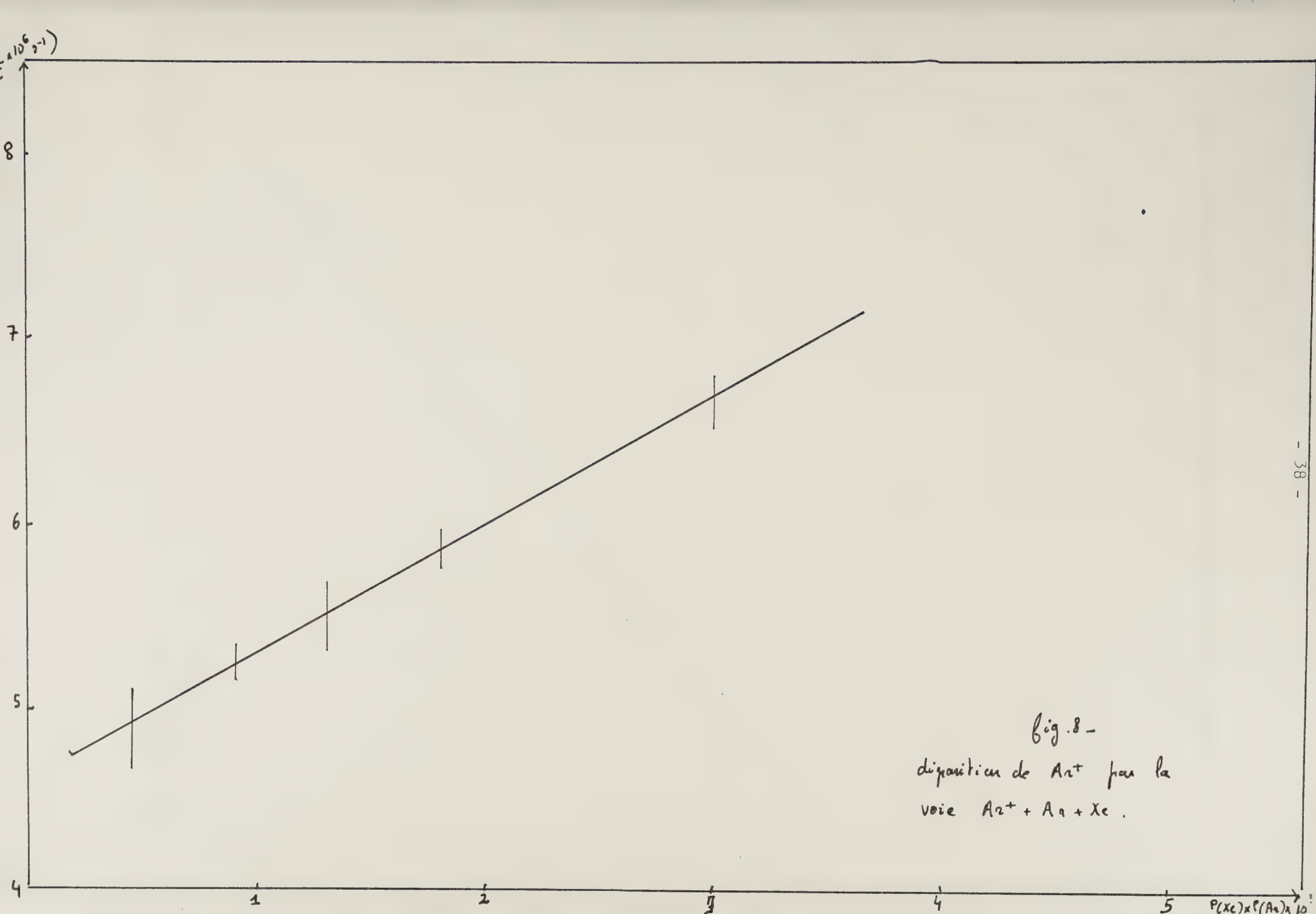


fig. 8 -
disparition de Ar^+ par la voie $Ar^+ + Ar + Xe$.

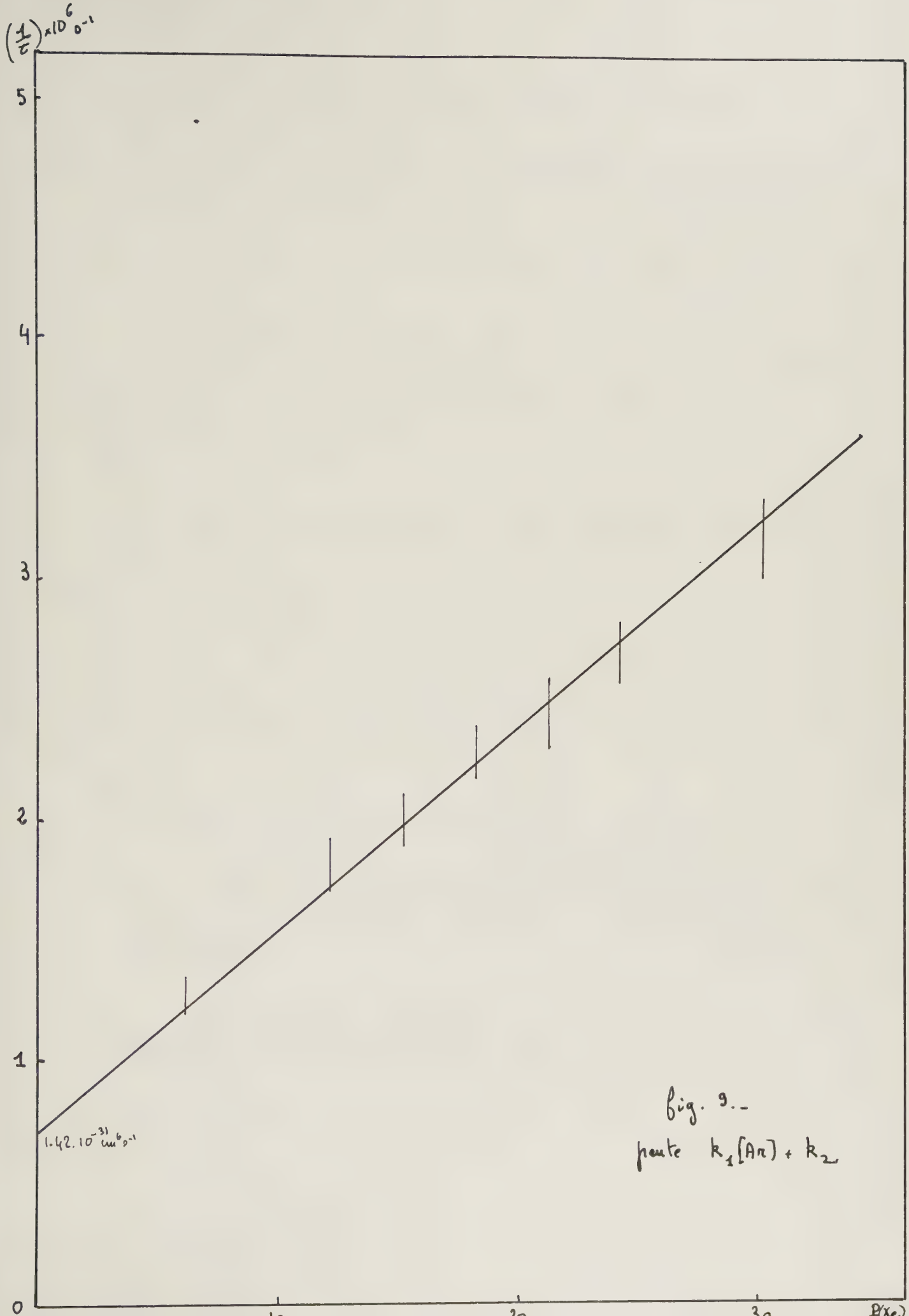


fig. 9.-
pente $k_1[Ar] + k_2$

La valeur de la constante $k_{Ar^+ + Ar + Xe}$ représente en fait, la somme des deux constantes :

$k_{Ar^+1/2 + Ar + Xe}$ et $k_{Ar^+3/2 + Ar + Xe}$ (mélange rapide de $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$ par les électrons).

TOULOUSE donne, pour Ar^+ 1/2 + Ar + Xe, la valeur de la constante :
$5,2 \ 10^{-31} \ cm^6 \ s^{-1}$ à 10 %.

Nous en déduisons la valeur de la constante de $Ar^+3/2 + Ar + Xe$.

$$k_{Ar^+3/2 + Ar + Xe} = 1,3 \ 10^{-31} \ cm^6 \ s^{-1} \text{ à } 15 \ \%$$

Nous ne pouvons spécifier les états ioniques pour la réaction $Ar^+ + Xe$.

Nous mesurons :

$$k_{Ar^+1/2 + Xe} + k_{Ar^+3/2 + Xe} = 9,8 \ 10^{-13} \ cm^3 \ s^{-1} \text{ à } 4 \ \%$$

$$k_{Ar^+ + Xe} = 9,8 \ 10^{-13} \ cm3 \ s^{-1} \text{ à } 4 \ \%$$

L'ordonnée à l'origine du diagramme de STERN-VOLMER (fig. 9), donne la valeur de la constante $Ar^+ + 2 \ Ar$. On trouve $1,5 \ 10^{-31} \ cm^6 \ s^{-1}$, valeur un peu plus faible que celle donnée par certains auteurs (réf. (16)&(17)).

Nous avons donc recalculé la valeur de la constante de la réaction $Ar^+ + 2 \ Ar$ pour confirmer ce résultat.

.../...

VI - MESURE DE LA CONSTANTE $Ar^+3/2 + 2\ Ar$

Nous avons mesuré la constante $Ar^+ + 2\ Ar$ par deux méthodes différentes, l'une utilisant la fluorescence de Ar^+ Xe à 3290 A°, l'autre la transition radiative de N_2 (C) vers N_2 (B) à 3570 A°.

A - PREMIERE METHODE

Il est possible de mesurer directement la constante $Ar^+3/2 + 2\ Ar$ à la longueur d'onde 3290, en se plaçant dans des conditions de pressions d'argon et de xenon telles que la voie $Ar^+3/2 + 2\ Ar$, soit beaucoup plus rapide que toutes les autres voies de disparition.

Nous rappelons que la voie $Ar^+1/2 + 2\ Ar$ est très lente (réf. (10) ($k = 7\ 10^{-33}\ cm^6\ s^{-1}$) devant $Ar^+3/2 + 2\ Ar$. La seule voie qui peut nous gêner est la réaction $Ar^+ + Ar + Xe$ qui a une constante égale à $5\ 10^{-31}\ cm^6\ s^{-1}$. En opérant à haute pression d'argon (200 torrs à 300 torrs) et faible pression de xenon (10 torrs), la réaction $Ar^+3/2 + 2\ Ar$ est alors de loin la plus rapide, cette dernière dépendant d'une manière quadratique avec la pression d'argon.

Le diagramme de STERN-VOLMER (fig. 10) qui représente $\frac{1}{\tau}$ en fonction de $P\ [Ar]^2$ donne comme valeur de la constante de la réaction $Ar^+3/2 + 2\ Ar$,

$$k_{Ar^+3/2 + 2\ Ar} = 1\ 10^{-31}\ cm^6\ s^{-1} \quad 2 \text{ à } 3\ \%$$

Nous retrouvons donc le résultat qui était donné au paragraphe précédent pour une observation de la fluorescence à 3450 A°. (Cela est encore une preuve que le mélange de $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$ par les électrons est rapide devant les voies de disparition de $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$).

.../...

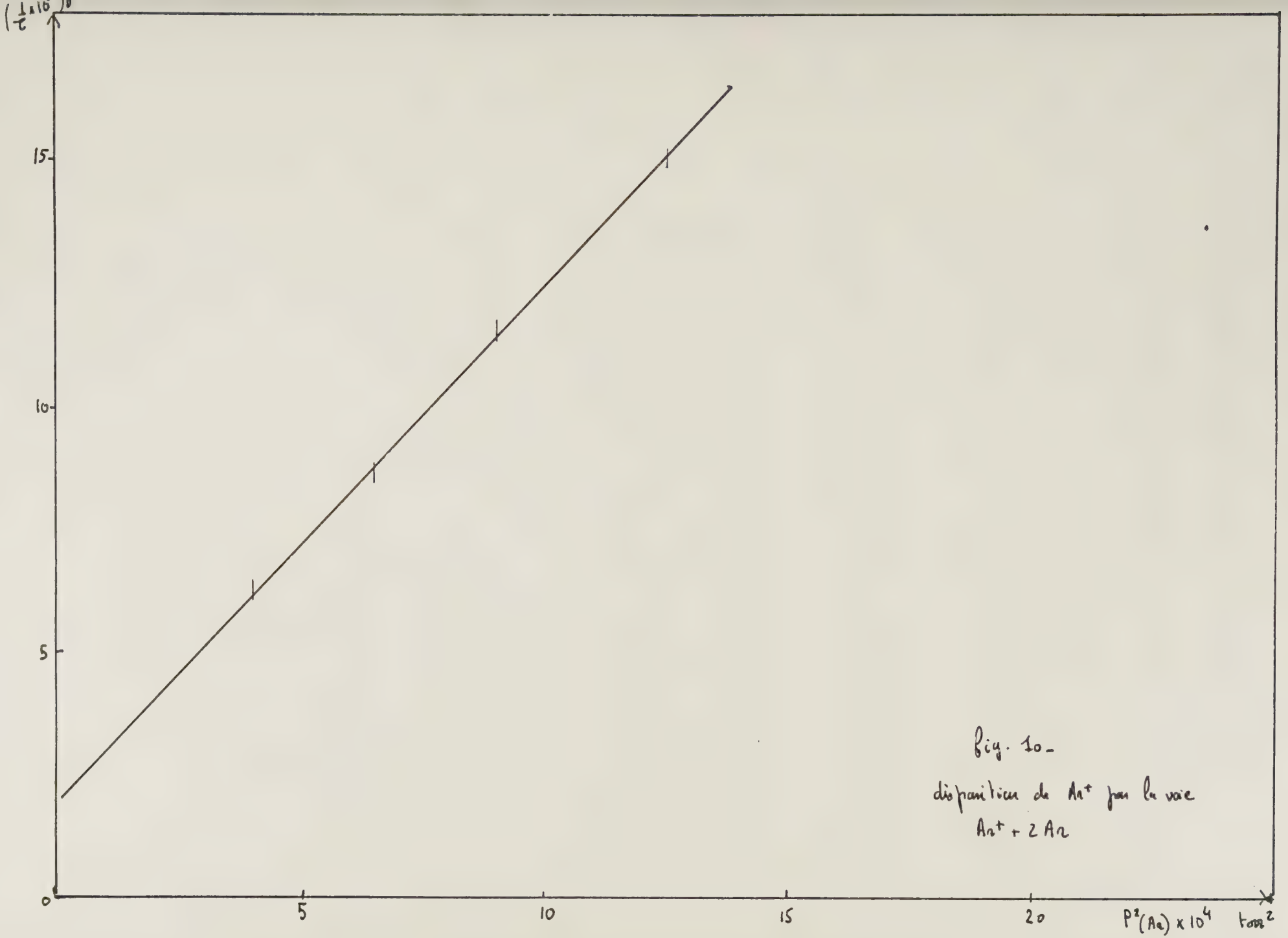


fig. 1o-

disparition de Ar^+ par la voie

$Ar^+ + 2\,Ar$

B - DEUXIEME METHODE (utilisation de N_2^* (C) comme "traceur")

Nous avons mesuré la constante $k_{Ar^+3/2 + 2\,Ar}$ à l'aide d'un mélange argon azote.

Le principe de la méthode utilisée est le suivant :

Nous utilisons la fluorescence de l'état N_2 (C) à 357 nm formé par Ar^* pour regarder la disparition de Ar^+ par la voie $Ar^+3/2 + 2\,Ar$.

N_2 (C) est formé par transfert d'énergie de Ar^* sur N_2 et se désexcite radiativement en 40 ns vers l'état N_2 (B) v = 0 et N_2 (B) v = 1 à 337 et 357 nm.

Il est possible de fixer la pression d'azote et de faire varier la pression d'argon pour lesquelles le temps de décroissance de $Ar^+3/2$ par la voie $Ar^+3/2 + 2\,Ar$ soit le plus long des temps de décroissance devant la formation de N_2 (C) et sa désexcitation. Le schéma cinétique de la figure 11 montre les réactions essentielles à prendre en compte. Les constantes des réactions sont résumées dans le tableau 5.

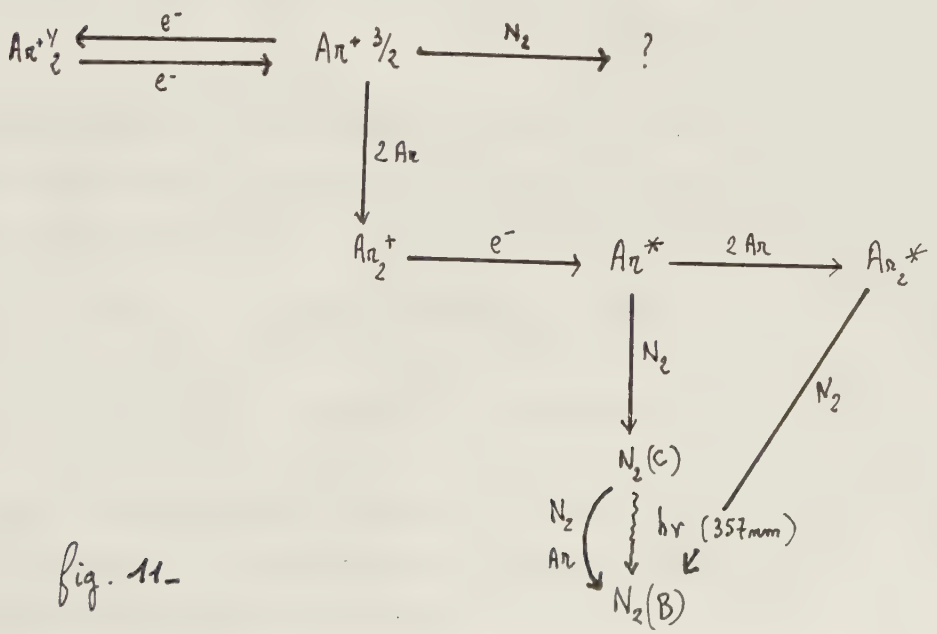


fig. 11-

.../...

TABLEAU 5

Réaction	Constante	Réf.
$Ar^+ + N_2 \longrightarrow$ produit	$2,5\ 10^{-11}\ cm^3\ s^{-1}$	(18)
$Ar^* + N_2 \longrightarrow N_2\ (C) + Ar$	$2 \text{ à } 3\ 10^{-11}\ cm^3\ s^{-1}$	(19) (20)
$N_2\ (C) + N_2 \longrightarrow N_2\ (B) + N_2$	$1,5\ 10^{-11}\ cm^3\ s^{-1}$	(19)
$N_2\ (C) + Ar \longrightarrow N_2\ (B) + Ar$	$8\ 10^{-13}\ cm^3\ s^{-1}$	(19)
$N_2\ (C) \longrightarrow N_2\ (B) + h\nu$	$\tau = 40$ ns	(19)

La réaction $Ar^+ + N_2 \longrightarrow$ "produit", n'intervient pas dans la formation de N_2 (C).

La réaction $Ar_2^+ + e^-$ est très rapide (<5 ns) aux densités électroniques auxquelles on travaille (10^{14} à $10^{15}\ cm^{-3}$). N_2 (C) est formé à partir de Ar^* avec une constante de $3\ 10^{-11}\ cm^3\ s^{-1}$ et un taux de branchement de 100 %, ce qui donne un temps de formation de 80 ns à 15 mb de N_2. La réaction $Ar^* + 2\ Ar \longrightarrow Ar_2^*$ n'est pas gênante, Ar_2^* pouvant réagir avec N_2 pour former N_2 (B).

Nous ne tenons pas compte de l'excitation directe de l'état N_2 (C) par les électrons primaires et secondaires chauds, la relaxation des électrons vers 1 eV étant très rapide (10 à 20 ns).

En résumé, le schéma cinétique se réduit donc à :

(1) $Ar^+ + 2\ Ar \longrightarrow Ar_2^+ \xrightarrow{e^-} Ar^* \xrightarrow{N_2} N_2\ (C) \longrightarrow N_2\ (B)$.

On peut donc en observant la fluorescence de N_2 (C) en temps long, mesurer la constante de la réaction $Ar^+ 3/2 + 2\ Ar$, si cette réaction est beaucoup plus lente que les autres réactions du

.../...

schéma 1 ci-avant.

Nous avons donc fixé la pression de N_2 à 15 mb, la pression d'argon pouvant varier de 120 à 220 mb, ce qui donne des temps de réactions variant de 1µs à 300 ns pour $Ar^+ + 2\ Ar$, et 80 ns pour $Ar^* + N_2$.

La figure 12 montre le diagramme de STERN-VOLMER $\frac{1}{\tau} = f\ (PAr^2)$.

$k_{Ar^+ 3/2 + 2\ Ar} = 7,5\ 10^{-32}\ cm^6\ s^{-1}$ 3 %.

Cette valeur est un peu plus éloignée que celles trouvées précédemment.

Remarque : Les conditions de pressions fixées pour l'expérience permettent d'éviter l'amplification stimulée.

.../...

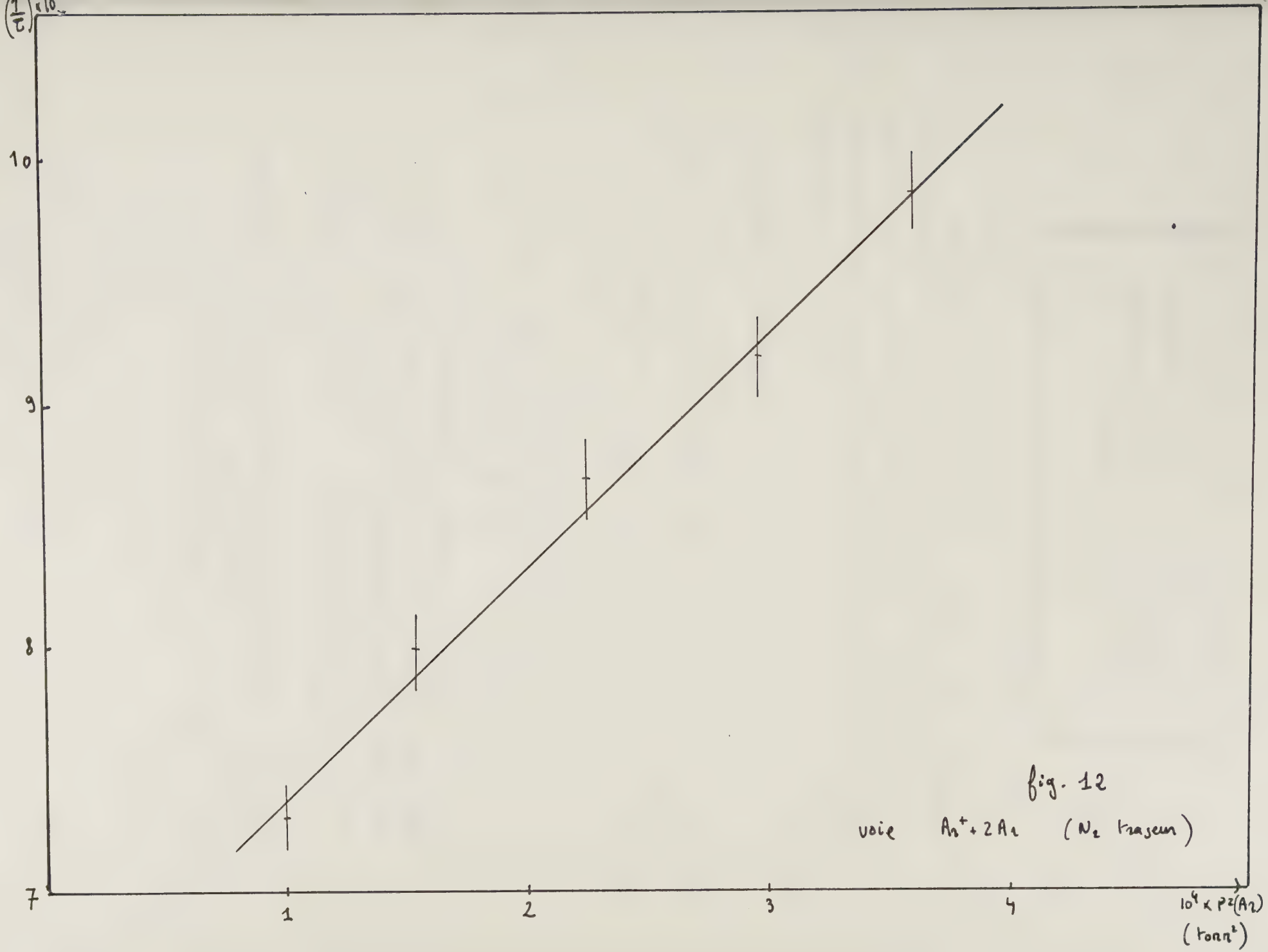


fig. 12

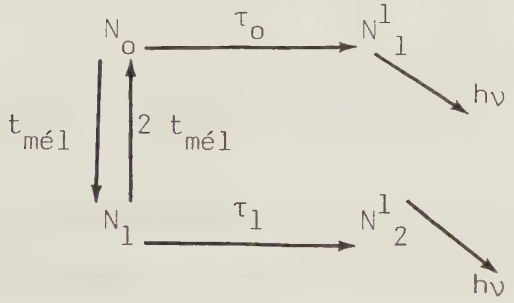
voie $A_3^+ + 2A_2$ (N_2 traces)

CHAPITRE VII - Mesure de la durée de vie radiative de $Ar^+ 1/2$ Xe et de la constante de quenching par argon

Toutes les mesures expérimentales effectuées dans ce chapitre ont été exécutées sur le montage n° 2 à l'aide du "petit" canon CGE_1. En effet, ce canon présente l'avantage d'avoir un temps de montée beaucoup plus court (1 ns), ce qui rend possible certaines mesures en temps plus court.

I - REMARQUES PRELIMINAIRES

Soit le schéma cinétique suivant :



τ_o et τ_1 représentent les durées de vie de N_o et N_1 où N_o et N_1 représentent les ions atomiques $Ar^+ 1/2$ et $Ar^+ 3/2$. Le temps moyen nécessaire à un ion atomique pour passer de l'état "1/2" dans l'état "3/2" est égal à la moitié du temps nécessaire à un ion "3/2" pour passer dans l'état "1/2", (du fait des dégénérescences).

Remarque : Nous avons supposé que le mélange statistique de $Ar^+ 1/2$ et $Ar^+ 3/2$ par les électrons était égal au rapport des dégénérescences. Ceci est un cas idéal à haute pression (> 0.5 B).

.../...

Les équations cinétiques gouvernant l'évolution temporelle de N_o et N_1 s'écrivent :

$$\begin{cases} \dfrac{d N_o}{dt} = -\dfrac{N_o}{\tau_o} - \dfrac{N_o}{t}_{mél.} + \dfrac{N_1}{2t}_{mél.} \\ \dfrac{d N_1}{dt} = -\dfrac{N_1}{\tau_1} - \dfrac{N_1}{2t}_{mél.} + \dfrac{N_o}{t}_{mél.} \end{cases}$$

soit :

$$\frac{d}{dt}\begin{bmatrix} N_o \\ N_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\dfrac{1}{\tau_o} - \dfrac{t1}{t}_{mél.} & \dfrac{1}{2t}_{mél.} \\ \dfrac{1}{t}_{mél.} & -\dfrac{1}{\tau_1} - \dfrac{1}{t}_{mél.} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N_o \\ N_1 \end{bmatrix}$$

Nous allons montrer que dans le cas où l'on a : $t_{mél.} \ll \tau_1$ et $t_{mél.} \ll \tau_o$, la disparition de N_o et N_1 est gouvernée par un temps de décroissance τ^1 tel que $\dfrac{1}{\tau^1} = \dfrac{1}{\tau_o} + \dfrac{1}{\tau_1}$.

Ce résultat est d'ailleurs évident intuitivement.

On peut montrer facilement que N_o et N_1 sont tous deux représentés par une combinaison linéaire de deux exponentielles dont les constantes de temps "$\dfrac{1}{\tau^1}$" sont chacune valeur propre de la matrice précédente.

Le calcul de ces valeurs propres donne :

$$\frac{1}{\tau^1_+} = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{3}{2t_{mél}} + \frac{1}{\tau_o} + \frac{1}{\tau_1}\right) + \sqrt{\left(3/2t_{mél} + \frac{1}{\tau_o} + \frac{1}{\tau_1}\right)^2 - 4\left(\frac{1}{t_{mél}}\left(\frac{1}{\tau_o} + \frac{1}{\tau_1}\right) + \frac{1}{\tau_o \tau_1}\right)}\right]$$

$$\frac{1}{\tau^1_-} = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{3}{2t_{mél}} + \frac{1}{\tau_o} + \frac{1}{\tau_1}\right) - \sqrt{\left(3/2t_{mél} + \frac{1}{\tau_o} + \frac{1}{\tau_1}\right)^2 - 4\left(\frac{1}{t_{mél}}\left(\frac{1}{\tau_o} + \frac{1}{\tau_1}\right) + \frac{1}{\tau_o \tau_1}\right)}\right]$$

Dans nos expériences, $\begin{cases} \frac{1}{t_{mél}} >> \frac{1}{\tau_o} \\ \frac{1}{t_{mél}} >> \frac{1}{\tau_1} \end{cases}$

un développement limité au premier ordre de l'expression de $\frac{1}{\tau_-^1}$, compte-tenu des inégalités ci-dessus montre que :

$$\frac{1}{\tau_-^1} \simeq \frac{7}{6}\left(\frac{1}{\tau_o} + \frac{1}{\tau_1}\right)$$

Nous voyons donc que le fait d'assimiler en temps long $\frac{"1"}{\tau^1}$ à $\frac{"1"}{\tau_-^1}$, comme la disparition globale des ions $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$,

est une bonne approximation :

$$Ar^+1/2 \simeq Ar^+3/2 = N_o \; e^{-t/\tau_-^1}$$

Cela justifie la simplification faite dans le schéma cinétique de la figure 6 au chapitre VI.

II - MESURE DES CONSTANTES DE QUENCHING DE $Ar^+1/2$ Xe PAR Ar, Xe, ET DE LA DUREE DE VIE RADIATIVE DE $Ar^+1/2$ Xe

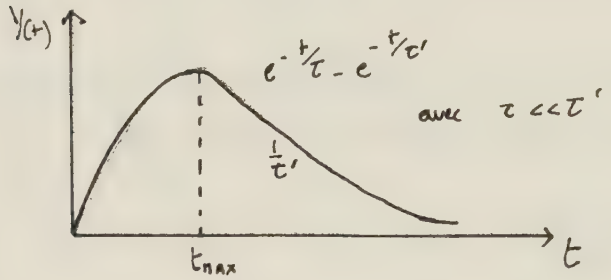
A - PRINCIPE

Le principe de la méthode est le suivant :

Nous avons vu que l'évolution temporelle de la densité des ions hétéronucléaires $Ar^+1/2$ Xe et $Ar^+3/2$ Xe est une somme de deux exponentielles. La courbe représentant cette évolution est une courbe "en cloche" (plus ou moins symétrique par rapport à la droite t_{max} = constante ; voir croquis), dont il est possible de déterminer, dans certaines conditions de pression d'argon et de xenon, le temps maximum "t_{max}" correspondant à la densité maximale d'ions hétéronucléaires formés.

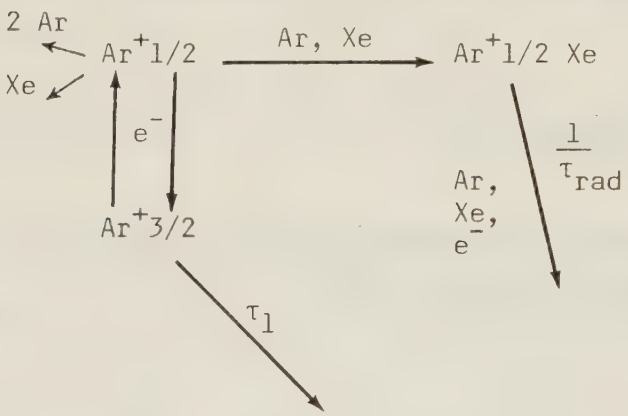
.../...

La valeur de ce "t_{max}" relié directement à certaines constantes de la cinétique permet de déduire la durée de vie radiative et le "quenching" par l'argon de Ar^+ 1/2 Xe.



Nous appelons τ_o et τ_1 les temps de disparition de Ar^+1/2 et Ar^+3/2, le mélange de ces deux états ioniques par les électrons n'étant pas inclus dans τ_o ni τ_1.

Nous nous intéressons à l'observation de la fluorescence issue du niveau Ar^+1/2 Xe. Le schéma cinétique est le suivant :



SCHEMA 1

On pose :

$$\frac{1}{\tau_o} = k_1 [Ar]^2 + k_2 [Ar][Xe] + k_3 [Xe] + k_4 [Xe]^2$$

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{1}{\tau_{rad}} + k_{q1} [Ar] + k_{q2} [Xe] + k_{rec} [e^-]$$

$$\frac{1}{\tau_2} = k_2 [Ar][Xe] + k_4 [Xe]^2$$

.../...

τ_{rad} désigne la durée de vie radiative de $Ar^+1/2$ Xe, k_{q1} et k_{q2} les constantes de quenching de $Ar^+1/2$ Xe par l'argon et le xenon, k_{rec} la constante de recombinaison électronique dissociative de $Ar^+1/2$ Xe.

Les équations concernant la population de $Ar^+1/2$ et $Ar^+1/2$ Xe, s'écrivent :

$$I \begin{cases} Ar^+1/2 = N_o \left(e^{-t/\tau_-^1} - e^{-t/\tau_+^1} \right) \\ \dfrac{d\, Ar^+1/2\ Xe}{dt} = - \dfrac{Ar^+1/2\ Xe}{\tau_r} + \dfrac{Ar^+1/2}{\tau_2} \end{cases}$$

La résolution exacte du système (I) (voir annexe 1) donne :

$$Ar^+1/2\ Xe = \frac{N_o}{\tau_2} \left[\frac{e^{-t/\tau_-^1}}{\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_-^1}} - \frac{e^{-t/\tau_+^1}}{\frac{1}{\tau_r} - \frac{1}{\tau_+^1}} - \frac{\left(\frac{1}{\tau_-^1} - \frac{1}{\tau_+^1} \right) e^{-t/\tau_r}}{\left(\frac{1}{\tau_r} - \frac{1}{\tau_-^1} \right)\left(\frac{1}{\tau_r} - \frac{1}{\tau_+^1} \right)} \right] \quad (a)$$

A partir de cette expression de Ar + 1/2 Xe il est possible de déterminer "τ_r" en comparant la courbe expérimentale à celle tracée par ordinateur. Seulement nous ne connaissons pas la valeur exacte du temps de mélange par les électrons de Ar + 1/2 et Ar + 3/2. Nous avons donc préféré simplifier l'expression (a) moyennant quelques hypothèses. Nous verrons alors que la nouvelle expression de Ar + 1/2 Xe permet de donner une expression algébrique du "t_{max}" et une détermination plus aisée du "τ_{rad}".

.../...

En effet, dans nos conditions expérimentales, nous avons :

$$\begin{cases} \frac{1}{\frac{1}{\tau_-}} << \frac{1}{\frac{1}{\tau_+}} & \text{(voir remarque 1)} \\ \\ \frac{1}{\frac{1}{\tau_-}} << \frac{1}{\tau_r} & \text{(voir remarque 2)} \end{cases}$$

Nous ne pouvons donner une valeur exacte de $\frac{1}{\frac{1}{\tau_+}}$ (ne connaissant pas le temps de mélange exact dans nos conditions), mais nous avons pu faire une estimation à partir de références données dans la littérature. Nous avons :

$$\frac{1}{\tau_r} < \frac{1}{\frac{1}{\tau_+}} \quad (b) \quad \text{(voir remarque 3)}$$

Remarque : 1) En effet, nous savons que le temps de mélange par les électrons de $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$ est beaucoup plus rapide que la disparition de $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$ par les différentes voies à 2 corps et 3 corps ;

2) Les courbes de fluorescence exponentielles ont un temps de montée très court devant la disparition de $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$ (si le temps de désexcitation globale de $Ar^+1/2$ Xe était de l'ordre de sa formation, nous aurions une courbe en cloche "symétrique") ;

3) Nous connaissons le densité électronique de l'ordre de $4\ 10^{+13}\ cm^3$. En se référant à (14) p.51, nous pouvons évaluer la constante de mélange :
$\geqslant 2\ 10^{-6}\ cm^3\ s^{-1}$.
Les calculs ont été faits dans le cas d'une constante égale à $2\ 10^{-6}$. Dans le cas où la constante serait plus élevée, le terme : $\frac{e^{-t/\tau_+}}{\frac{1}{\tau_r} - \frac{1}{\tau_+}}$ est encore plus faible.

.../...

L'inégalité ci-dessus, nous permet d'écrire :

$$Ar^+1/2\ Xe = \frac{N_o}{\tau_2}\left(\frac{e^{-t/\tau_-^1} - e^{-t/\tau_r}}{\frac{1}{\tau_r} - \frac{1}{\tau_-^1}}\right) \quad (c)$$

Dont l'expression du "t_{max}" (temps maximum correspondant à la densité maximale $Ar^+1/2\ Xe$ est :

$$t_{max} = \frac{\log \frac{\tau_-^1}{\tau_r}}{\frac{1}{\tau_r} - \frac{1}{\tau_+^1}} \quad (d)$$

Pour confirmer l'inégalité (b) et l'expression (c) de $Ar^+1/2\ Xe$, nous avons procédé à plusieurs opérations :

1) De la valeur expérimentale de "t_{max}", nous avons déduit τ_r par (d) .

2) Nous avons fait tracer par l'ordinateur l'évolution de $Ar^+1/2\ Xe$ donnée par (a) dans trois cas :

   i) pour la valeur de τ_r trouvée précédemment par (d) .

   ii) pour la valeur de τ_r trouvée précédemment, mais en négligeant le terme $\frac{e^{-t/\tau_+^1}}{\frac{1}{\tau_r} - \frac{1}{\tau_+^1}}$ dans l'expression (a) .

   iii) pour une valeur de τ_r équivalente à τ_+^1.

Les trois courbes (i), (ii), (iii), nous amènent aux conclusions suivantes :

- (i) et (ii) sont identiques et ont le même "t_{max}" égal à la valeur expérimentale,
- (i) et (iii) ont des évolutions différentes et possèdent des "t_{max}" nettement différents, entre autre (iii) donne un "t_{max}" nettement différent du résultat expérimental.

.../...

Cela confirme donc l'hypothèse (b) et justifie le fait de prendre pour expression de $Ar^+1/2$ Xe :

$$Ar^+1/2\ Xe = \frac{N_o}{\tau_2} \frac{e^{-t/\tau_r} - e^{-t/\tau_-^1}}{\frac{1}{\tau_-^1} - \frac{1}{\tau_r}} \qquad (II)$$

Ce résultat de l'expression de $Ar^+1/2$ Xe peut être retrouvé intuitivement : le temps de mélange de $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$ par les e^- étant très rapide devant toutes les autres disparitions des ions, les équations gouvernant les populations de $Ar^+1/2$ et $Ar^+1/2$ Xe sont d'après le schéma 1 :

$$\begin{cases} Ar^+1/2 = N_o\ e^{-\frac{t}{\tau_-^1}} \\ \\ \frac{d\ Ar^+1/2\ Xe}{dt} = -\frac{Ar^+1/2\ Xe}{\tau_r} + \frac{Ar^+1/2}{\tau_2} \end{cases}$$

Ce qui donne immédiatement :

$$Ar^+1/2\ Xe = N_o \left(\frac{e^{-t/\tau_r} - e^{-t/\tau_-^1}}{\frac{1}{\tau_-^1} - \frac{1}{\tau_r}} \right)$$

Un calcul numérique montre qu'au temps t = 20 ns, le terme :

$$\frac{\left(\frac{1}{\tau_-} - \frac{1}{\tau_+}\right)}{\left(\frac{1}{\tau_r} - \frac{1}{\tau_-}\right)\left(\frac{1}{\tau_r} - \frac{1}{\tau_+}\right)} e^{-t/\tau_r}$$

est 12 fois plus grand que $\frac{e^{-t/\tau_+}}{\frac{1}{\tau_r} - \frac{1}{\tau_+}}$, en prenant :

$$\begin{cases} t_{mél} = 10 \text{ ns} \\ \tau_r = 15 \text{ ns} \\ \tau_-^1 = 166 \text{ ns} \end{cases}$$

ce qui confirme (II) et les conclusions précédentes.

.../...

Nous calculons donc "τ_r" (temps de désexcitation de $Ar^+1/2\ Xe$), à partir de la valeur expérimentale de "t_{max}" dont l'expression algébrique est donnée à partir de (II) .

$$t_{max} = \frac{\log\ t_-^1/\tau_r}{\frac{1}{\tau_r} - \frac{1}{\tau_-^1}}$$

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) Etude en fonction de la pression d'argon

Nous nous sommes placés à une pression de xenon = lot et nous avons fait varier la pression d'argon de 0 à 50 torrs.

Ces conditions sont pour nous les plus favorables pour déterminer le temps correspondant aux densités maximales de $Ar^+1/2\ Xe$. Il aurait été meilleur d'opérer à plus basse pression, mais nous en sommes empêchés, le signal de fluorescence devenant trop faible.

Nous avons donc tracé pour ces différentes pression d'argon, l'évolution de $\left(\frac{1}{\tau_r}\right)_{Ar^+1/2\ Xe}$.

Ce diagramme est une fonction linéaire qui appelle quelques remarques quant à son interprétation :

En effet, nous avons vu que $\frac{1}{\tau_r}$ était de la forme :

$$\frac{1}{\tau_r} = k_q \left[Ar\right] + k_{rec} \left[e^-\right] + k_q \left[Xe\right] + \frac{1}{\tau_{rad}}$$

Or, dans cette équation $\left[e^-\right]$ qui désigne la densité électronique, dépend linéairement de la pression d'argon car le dépôt d'énergie dans la cellule dépend lui-même linéairement de la pression d'argon.

.../...

La détermination de la pente du diagramme de STERN-VOLMER (fig. 13) donne donc une valeur que nous appelons $k_{mesuré}$:

$$k_{mesuré} = k_q \left[Ar\right] + k_{rec} \times cste = 3{,}93 \ 10^{-11} \ cm^3 \ s^{-1}$$

Pour déterminer un encadrement de la valeur de la constante de quenching par l'argon, nous avons estimé une valeur supérieure de $k_{rec} \times cste$.

Connaissant la courbe donnant le taux de puissance déposé dans la cellule en fonction de P $\left[Ar\right]$, nous avons déduit les valeurs maximales de variations de la densité électronique. ($1{,}5 \ 10^{13} \ cm^3$ à $4 \ 10^{+13} \ cm^{-3}$).

Nous avons estimé la constante de recombinaison électronique de $Ar^+ 1/2 \ Xe + e^-$ à $10^{-7} \ cm^3 \ s^{-1}$ (valeur la plus probable). En effet, les électrons se thermalisent vers 1 eV, ce qui donne des constantes de recombinaison dissociative de l'ordre $10^{-7} \ cm^3 \ s^{-1}$ pour les ions homonucléaires tels que Ar_2^+, Xe_2^+, K_{r2}^+ (réf. (14) p. 105.

Un exemple numérique tiré de nos observations expérimentales montre le faible rôle joué par le recombinaison électronique dissociative devant le quenching par l'argon.

A 20 torrs d'argon τ_r = 45 ns. La recombinaison électronique donne 500 ns, c'est-à-dire qu'elle est 10 fois plus lente.

Nous prendrons pour valeur supérieure de $k_{rec} = 5 \ 10^{-7} cm^3 \ s^{-1}$, ce qui donne pour l'encadrement de "k_q" (constante de quenching par l'argon).

.../...

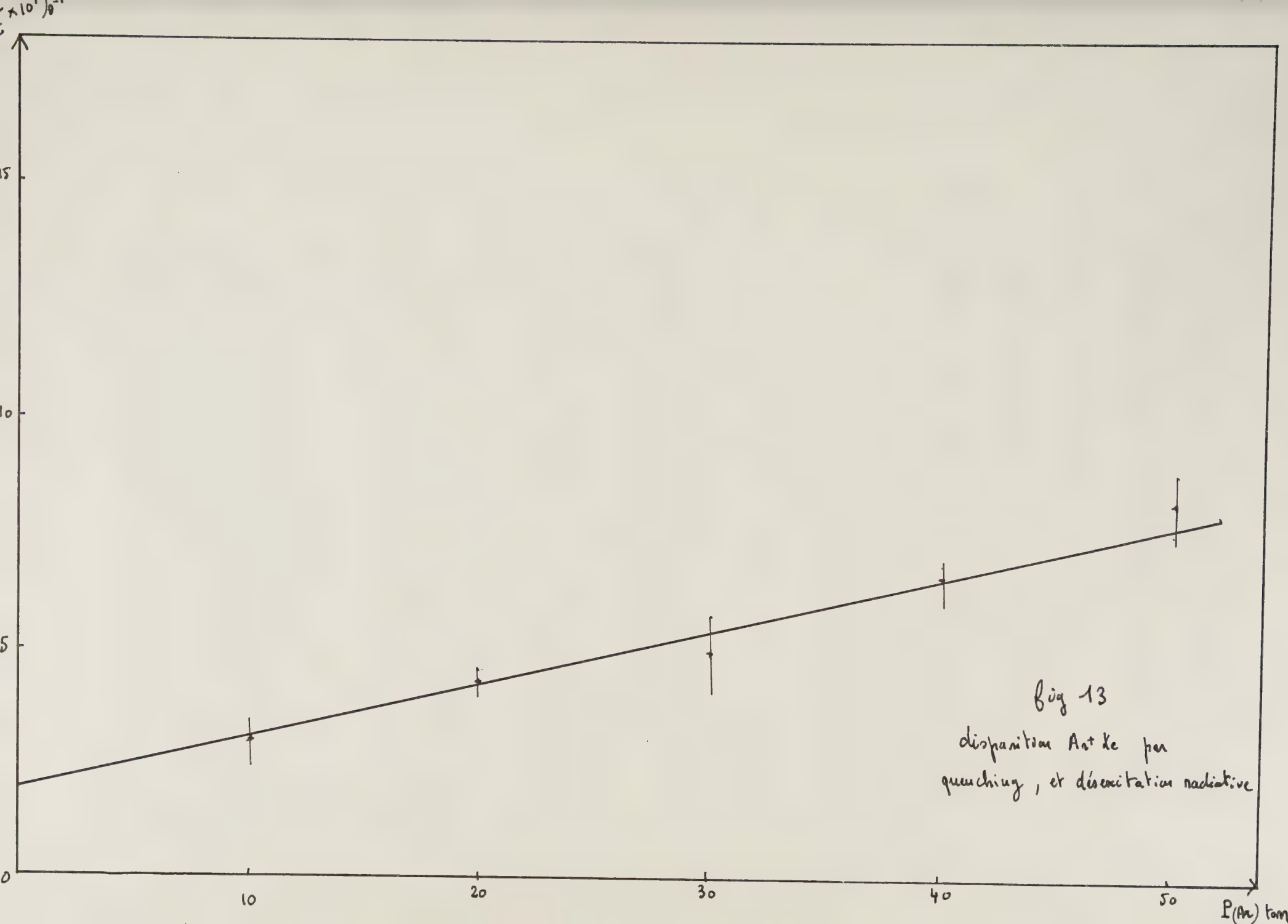


fig 13

disparition $Ar^+ 4p$ par quenching, et désexcitation radiative

$$2{,}62\ 10^{-11}\ cm^3\ s^{-1} < k_q \left[Ar\right] < 3{,}93\ 10^{-11}\ cm^3\ s^{-1}$$

avec comme valeur, la plus probable :

$$k_{qAr} = 3{,}6\ 10^{-11}\ cm^3\ s^{-1}$$

(Valeur correspondant à $k_{rec} = 10^{-7}\ cm^3\ s^{-1}$).

Remarque : Les bornes d'erreurs déterminées dans le diagramme de STERN-VOLMER sont des valeurs minimales et maximales sur chaque mesure. Après constatation de la linéarité du graphe, nous avons déterminé la pente par la méthode des moindres carrés.

C - EVALUATION DE LA DUREE DE VIE RADIATIVE DE $Ar^+1/2\ Xe$ ET MAJORATION DE LA CONSTANTE DE QUENCHING PAR LE XENON

L'ordonnée à l'origine du diagramme de STERN-VOLMER (fig. 13) nous donne $\frac{1}{\tau_{rad}} + k_q \left[Xe\right]$. Nous avons donc procédé à une étude en fonction de $P\left[Xe\right]$, pour déterminer une borne supérieure $k_q \left[Xe\right]$ et un encadrement de $\left[\tau_{rad}\right]_{Ar^+1/2\ Xe}$.

L'étude faite en fonction de $P\left[Xe\right]$ variant de 0 à 30 torrs et $P\left[Ar\right]$ = 10 torrs ne nous a pas permis de voir l'évolution de $\left[\tau_r\right]_{Ar^+1/2\ Xe}$, mais nous permet d'arriver à certaines conclusions.

Lorsque l'on fait passer la pression de xenon de 10 à 20 torrs, on modifie la densité électronique et donc on accélère la recombinaison électronique dissociative de $Ar^+1/2\ Xe + e^-$. Nous avons effectué le calcul pour connaître de combien on modifie le τ_r quand on augmente la densité électronique en passant de 10 à 20 torrs de xenon. On trouve τ = 5 ns en prenant

.../...

une constante de $10^{-6} cm^3 s^{-1}$ pour la recombinaison. N'ayant pas observé de variation de $\frac{1}{\tau_r}$ égale à cette valeur, (parce qu'inférieure à 5 ns), nous en concluons que la recombinaison dissociative par les électrons à une constante inférieure à $10^{-6} cm^3 s^{-1}$, ce qui confirme l'hypothèse faite précédemment.

De plus, cette non évolution en fonction de $P\left[Xe\right]$ du τ_r mesuré montre que la réaction $Ar^+1/2 Xe + Xe$ est beaucoup moins importante que les trois autres voies de disparition de $Ar^+1/2 Xe$.

Nos conditions expérimentales ne nous permettent pas de calculer la constante de quenching de $Ar^+1/2 Xe$ par le xenon, nous pouvons cependant en donner une borne supérieure :

$$k_q \left[Xe\right] < 10^{-11} cm^3 s^{-1}$$

Nous pouvons donner un encadrement de la durée de vie radiative de $Ar^+1/2 Xe$.

Le diagramme de STERN-VOLMER et les conditions ci-dessus donne :

$$50 \text{ ns} < \tau_{rad\ Ar^+1/2\ Xe} < 67 \text{ ns}$$

Nous avons tenté d'exécuter la même étude pour la raie issue du niveau $Ar^+3/2 Xe$ à 3450 Aº. Nous n'avons pu effectuer de mesures, la superposition d'une raie intense due au xenon nous empêchant de faire une mesure sur le signal de fluorescence.

En résumé, nous avons mesuré dans ce chapitre la constante de la réaction $Ar^+1/2 Xe + Ar$, et la durée de vie radiative de $Ar^+1/2 Xe$, valeurs n'existant pas aujourd'hui dans la littérature.

.../...

CHAPITRE VIII - Détermination du taux de branchement de $Ar^+1/2 + Ar + Xe \longrightarrow Ar^+1/2\ Xe$

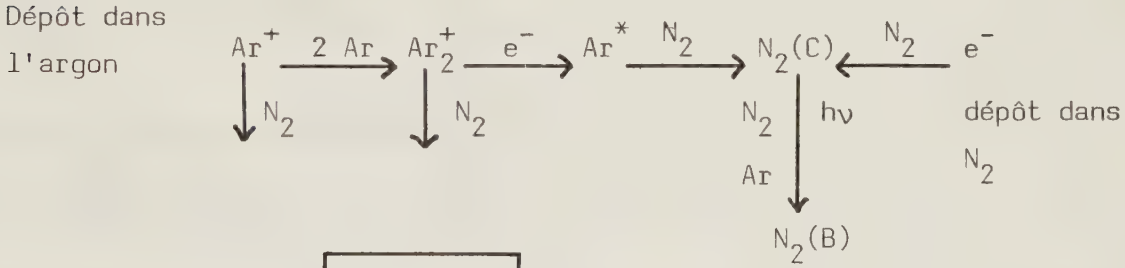
I - DETERMINATION DU TAUX DE BRANCHEMENT DE LA REACTION $Ar^+1/2 + Ar + Xe \longrightarrow Ar^+1/2\ Xe$

Nous avons effectué la mesure du taux de formation de $Ar^+1/2$ Xe par la voie $Ar^+1/2 + Ar + Xe$ par mesure de fluorescence intégrée dans le temps dans un mélange Ar, Xe et Ar N_2.

Cela est possible car la cinétique du mélange Ar N_2 est maintenant bien connue. Toutes les mesures expérimentales ont été effectuées sur la montage n° 1 (canon 300 K eV).

A - EXPRESSION DE L'INTENSITE INTEGREE DANS LE MELANGE Ar N_2

Nous rappelons sur le schéma 1 le modèle cinétique employé dans le mélange Ar N_2.



SCHEMA 1

Les constantes du modèle sont rappelées dans les tableaux 4 et 5 des chapitres précédents.

.../...

Dans ce modèle, nous supposons que la recombinaison dissociative $Ar_2^+ + e^- \longrightarrow Ar^*$ est beaucoup plus rapide que la réaction : $Ar_2^+ + N_2$ (dont nous n'avons pas trouvé de référence dans la littérature), et que le taux de branchement de $Ar_2^+ + e^- \longrightarrow Ar^*$ est de 100 %.

La formation de l'état N_2 (C) par la voie $Ar^* + N_2$ se fait avec un taux de branchement compris entre 80 et 100 % (réf. (24) et (25).

La désexcitation de l'état N_2 (C) $\longrightarrow N_2$ (B) + $h\nu$ (337 nm) se fait avec un taux de branchement de 25 %.

Il existe une voie de formation directe de l'état N_2 (C) par la voie $N_2 + e^- \longrightarrow N_2$ (C).

L'expression algébrique de la fluorescence intégrée de N_2 (C), s'écrit donc :

$$I_{N_2(C)} = \text{dépôt dans l'argon} \times \frac{k_{Ar^+ 3/2 + 2Ar} \left[Ar\right]^2}{k_{Ar^+ 3/2 + 2Ar} \left[Ar\right]^2 + k_{Ar^+ + N_2} \left[N_2\right]} \times \frac{k_{Ar^* + N_2} \left[N_2\right]}{k_{Ar^* + N_2} \left[N_2\right] + k_{Ar^* + 2Ar} \left[Ar\right]^2} \times \frac{\left(\frac{1}{\tau}\right)_{N_2(C)}}{\left(\frac{1}{\tau}\right)_{N_2(C)} + k_{N_2(C)\,Ar} \left[Ar\right] + k_{N_2(C)\,N_2} \left[N_2\right]} \times 0{,}25 \times h\nu^1 \times \text{cste}$$

$$+ \text{dépôt dans } N_2 \frac{\left(\frac{1}{\tau}\right)_{N_2(C)}}{\left(\frac{1}{\tau}\right)_{N_2(C)} + k_{N_2(C)\,N_2} \left[N_2\right]} \times \text{cste} \times h\nu^1 \times 0{,}25$$

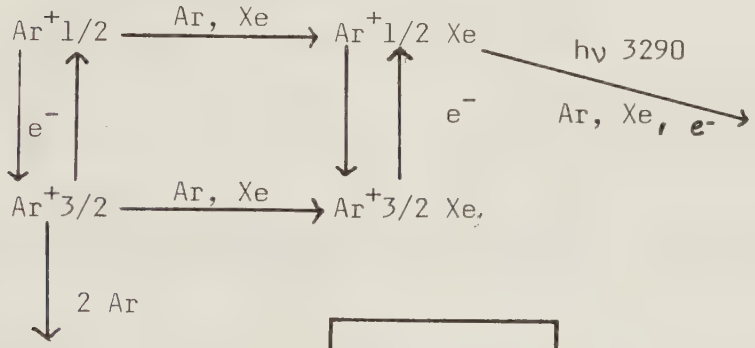
.../...

L'intensité intégré est donnée à une constante multiplicative près qui dépend du montage optique. Nous verrons que cette constante (indéterminée) ne nous gêne pas puisque nous effectuons des mesures comparatives dans les mêmes conditions expérimentales.

B - EXPRESSION DE L'INTENSITE INTEGREE DANS LE MELANGE Ar Xe DANS LE CAS OU LA VOIE DE FORMATION $Ar^+1/2 + Ar + Xe \longrightarrow Ar^+1/2\ Xe$ EST DOMINANTE

Nous allons donner maintenant l'expression de la fluorescence intégrée de $Ar^+1/2$ Xe à 3290 A°.

Nous avons mis dans le schéma 2, les réactions essentielles pouvant conduire à la formation de $Ar^+1/2$ Xe dans les conditions expérimentales dans lesquelles nous nous sommes placés, (200 à 250 torrs Ar et 10 torrs Xe).



SCHEMA 2

Dans nos conditions de presssion :

1) La voie $Ar^+1/2 + 2\ Xe$ est beaucoup plus lente ($k = 3,4\ 10^{-32} cm^6\ s^{-1}$) que $Ar^+3/2 + 2\ Ar$ et $Ar^+1/2 + Ar + Xe$; de même que pour la voie $Ar^+ + Xe$ ($k = 10^{-12}\ cm^3\ s^{-1}$).

2) La voie $Ar^+3/2 + 2\ Xe$ est beaucoup plus lente ($k = 2\ 10^{-31} cm^6\ s^{-1}$) que $Ar^+3/2 + 2\ Ar$ et $Ar^+3/2 + Ar + Xe$.

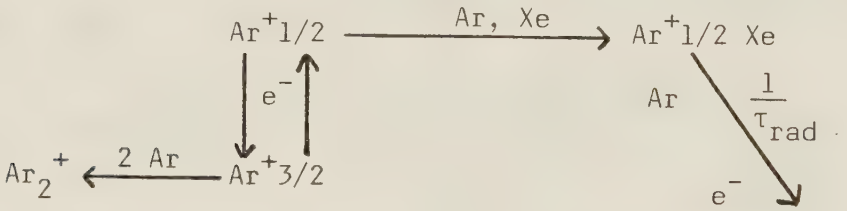
.../...

3) Le temps de mélange par les électrons de $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$ est inférieure à 10 ns.

4) Nous n'avons pas tenu compte de la voie de formation de $Ar^+1/2$ Xe par le mélange éventuel de $Ar^+3/2$ Xe + $e^- \rightleftharpoons$ $Ar^+1/2$ Xe + e^-. Cela sera justifié un peu plus loin.

5) Nous appelons "k_{rec}" la constante de recombinaison électronique dissociative de $Ar^+1/2$ Xe + $e^- \longrightarrow Ar^*$ + Xe. Nous ferons les calculs de taux de branchement pour deux valeurs de cette constante : 10^{-6} et 10^{-7} cm^3 s^{-1}.

6) L'expression de l'intensité intégrée de $Ar^+1/2$ Xe à 3290 A° dont le schéma cinétique s'écrit (compte-tenu des remarques précédentes) :



$$I_{Ar^+1/2\ Xe} = \text{Dépôt dans l'argon} \times \frac{k_{Ar^+,\ Ar,\ Xe}\ [Ar]\ [Xe]}{k\ [Ar]\ [Xe] + k_{Ar^+3/2\ +\ 2\ Ar}\ [Ar]^2} \times \rho_1\ (Ar^+1/2 + Ar + Xe \longrightarrow Ar^+1/2\ Xe)$$

$$\times \frac{\left(\frac{1}{\tau}\right)_{Ar^+1/2\ Xe}}{\left(\frac{1}{\tau}\right)_{Ar^+1/2\ Xe} + k_q\ [Ar] + k_{rec}\ [e^-]} \times h\nu \times \text{cste}$$

Remarque : Nous avons pris pour k_{rec} deux valeurs 10^{-6} cm^3 s^{-1} et 10^{-7} cm^3 s^{-1}. En toute rigueur, il faudrait calculer ρ_1 avec une constante électronique dépendant de la température électronique qui est elle-même fonction du temps.

.../...

La valeur de K dans k [Ar] [Xe] au dénominateur de $I_{Ar^+1/2\ Xe}$ est la valeur mesurée dans ce travail. Elle représente la disparition globale de $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$ par la voie $Ar^+ + Ar + Xe$.

Nous verrons au paragraphe D d'où vient cette expression de l'intensité intégrée.

Les expressions des intensités intégrées I_{N_2} et $I_{Ar + Xe}$ ne tiennent pas compte de l'absorption par les espèces transitoires Ar_2^+ et Ar_2^*. En effet, des mesures "cavité réglée" et "cavité déréglée" donnent une absorption de $3\ 10^{-3}\ cm^{-1}$ constante sur l'intervalle de temps où ont été effectuées des mesures.

Les valeurs des constantes utilisées sont rassemblées dans le tableau 7.

$Ar^+1/2 + Ar + Xe \longrightarrow Ar^+1/2\ Xe + Ar$	$5\ 10^{-31} cm^6\ s^{-1}$	TOULOUSE
$Ar^+1/2\ Xe + Ar \longrightarrow$	$3{,}6\ 10^{-11} cm^3\ s^{-1}$	ce travail
$Ar^+1/2\ Xe \longrightarrow Ar\ Xe^+3/2 + h\nu$	$50\ ns < \tau_{rad} < 67\ ns$	ce travail
$Ar^+1/2\ Xe + e^- \longrightarrow Ar^* + Xe$	10^{-6} à $10^{-7} cm^3\ s^{-1}$	estimée
$Ar^+3/2 + Ar + Xe \longrightarrow$	$1\ 10^{-31} cm^6\ s^{-1}$	ce travail

.../...

Notons que nous avons pris un taux de désexcitation de 100 % de $Ar^+ 1/2$ Xe vers le fondamental Ar $Xe^+ 3/2$ à 3290 A°. Cela est justifié par le fait que la raie à 5080 A° issue de $Ar^+ 1/2$ Xe vers Ar $Xe^+ 1/2$ a une intensité très inférieure à celle centrée à 3290 A° (voir le spectre TANAKA $\frac{I\ 3290\ A°}{I\ 5080\ A°} > 10$).

C - MESURES EXPERIMENTALES

La détermination expérimentale du taux de branchement a été effectuée par des pressions d'argon variant de 100 à 250 torrs et pour P[Xe] fixée à 10 torrs dans le mélange argon-xenon, la pression de N_2 étant fixée à 1 torr et la pression d'argon variant de 100 à 250 torrs pour le mélange argon-azote.

Nous avons effectué une correction sur le signal de fluorescence intégré expérimental dans le mélange argon-azote.

En effet, le signal dû à N_2 (C) par la voie d'excitation directe $e^- + N_2$ peut atteindre 10 % du signal expérimental total.

Soit S^1_o le singal obtenu dans l'azote seul.

$$S^1_o = \text{dépôt sur l'azote} \times \frac{\tau^{-1}_{N_2(C)}}{\tau^{-1}_{N_2(C)} + k_{N_2(C)\,N_2}[N_2]} \times 0{,}25$$

On a alors,

$$S^1_1 = S^1_o \times \frac{\tau^{-1}_{N_2(C)} + k_{N_2(C)\,N_2}[N_2]}{\tau^{-1}_{N_2(C)} + k_{N_2(C)\,N_2}[N_2] + k_{N_2(C)\,Ar}[Ar]} \qquad (1)$$

Soit "S_{exp}" le signal expérimental observé dans le mélange Ar, N_2. Le signal "S" dû à la fluorescence intégrée de N_2 par la voie $Ar^+ \longrightarrow Ar_2^+ \longrightarrow Ar^* \longrightarrow N_2(C) \longrightarrow N_2(B)$ est :

$$S = S_{exp} - S^1_1$$

(1) Ceci suppose que le dépôt dans l'azote seul est le même en présence d'argon ou non. Ceci est vrai pour les pressions d'argon auxquelles nous travaillons (100 à 250 torrs).

Nous avons donc tenu compte de cette correction pour déterminer le taux de branchement de $Ar^+1/2 + Ar + Xe \longrightarrow Ar^+1/2\ Xe$.

Les résultats de nos mesures montrent que le taux de branchement $\rho_{(Ar^+1/2 + Ar + Xe \longrightarrow Ar^+1/2\ Xe)}$ mesuré est constant en fonction de la pression d'argon et confirme donc que la voie : $Ar^+3/2 + Ar + Xe \longrightarrow Ar^+3/2\ Xe$ et $Ar^+3/2\ Xe + e^- \longrightarrow Ar^+1/2\ Xe \longrightarrow Ar\ Xe^+3/2 + h\nu$ (3290) joue un rôle négligeable sur l'intensité $I_{Ar^+1/2\ Xe}$, compte-tenu des erreurs produites sur la mesure de ρ.

Nous allons résumer l'ensemble de nos résultats expérimentaux obtenus :

$$\begin{cases} \rho_{Ar^+1/2 + Ar + Xe} = 24{,}76\ \% \text{ pour } k_{rec} = 10^{-6}\ cm^3\ s^{-1} \\ \rho_{Ar^+1/2} + Ar + Xe = 14{,}15\ \% \text{ pour } k_{rec} = 10^{-7}\ cm^3\ s^{-1} \end{cases}$$

Il y a plusieurs causes d'erreurs sur le calcul de "ρ" :

1) La mesure de la fluorescence intégrée est à 10 % ;
2) L'erreur sur la durée de vie est de 15 % ;
3) L'erreur commise sur la densité électronique est de 20 % ;
4) Il existe d'autres causes d'erreurs telles que l'incertitude sur les constantes de réaction ;
5) Toutes ces erreurs nous amènent à une incertitude assez grande sur la détermination du taux de branchement de : $Ar^+1/2 + Ar + Xe \longrightarrow Ar^+1/2\ Xe$ de l'ordre de 40 %.

Remarque : - La mesure du taux de branchement comporte une grosse incertitude (40 %). ρ est considéré comme constant dans cette gamme d'erreurs. Nous ferons un calcul complémentaire à la fin de ce chapitre pour comparer les intensités intégrées par les deux voies $Ar^+1/2 + Ar + Xe$ et $Ar^+3/2 + Ar + Xe$.

.../...

- D'autre part, nous avons considéré que l'échelle de temps sur laquelle se fait l'intégration de l'intensité de fluorescence, n'entraînait pas de variation suffisamment importante sur la densité électronique pour avoir besoin de calculer ρ par intégration. Cela justifie que nous ayons pris la densité électronique constante.

Nous rappelons que plusieurs mesures ont été effectuées de 100 à 250 torrs d'argon et que le taux de branchement est constant dans cette game d'erreurs. Les valeurs numériques données plus bas sont des valeurs moyennes de toutes les mesures effectuées.

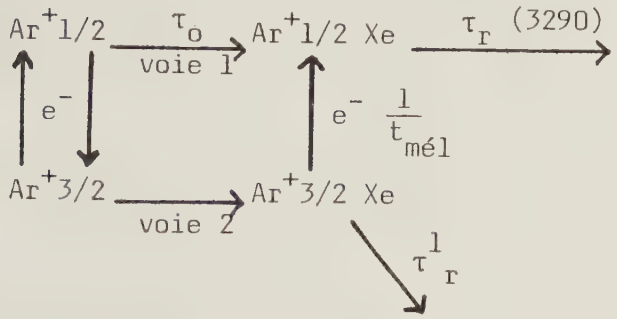
$k_{rec} = 10^{-6}\ cm^3\ s^{-1}$ $15\ \% < \rho_{Ar^+1/2 + Ar + Xe \rightarrow Ar^+1/2\ Xe} < 35\ \%$
$k_{rec} = 10^{-7}\ cm^3\ s^{-1}$ $8\ \% < \rho_{Ar^+1/2 + Ar + Xe \rightarrow Ar^+1/2\ Xe} < 20\ \%$

Les résultats ont été obtenus à l'aide des densités électroniques dont leur évolutions en fonction du temps a été tracée par le programme "cin". Les réactions utilisées sont résumées dans les tableaux 3 et 4 de ce travail. La figure 14 donne les densités électroniques.

.../...

D - CALCUL THEORIQUE DES INTENSITES INTEGREES A 3290 A° PAR LES DEUX VOIES $Ar^+1/2 + Ar + Xe$ et $Ar^+3/2 + Ar + Xe$: JUSTIFICATION DU CHOIX DE LA VOIE $Ar^+1/2 + Ar + Xe$ COMME VOIE DOMINANTE

Soit le schéma suivant :



L'objet de ce paragraphe est de calculer la fluorescence intégrée par la voie (1) et la voie (2) à 3290 A°. Ce schéma suppose que l'on forme par la voie (2) $Ar^+1/2$ Xe à partir de $Ar^+3/2$ Xe + e^- et néglige la voie $Ar^+1/2$ Xe + $e^- \longrightarrow Ar^+3/2$ Xe + e^-.

Nous nous sommes placés dans le cas le plus défavorable.

Nous appelons :

$\frac{1}{\tau_r}$ = constante de disparition de $Ar^+1/2$ Xe (durée de vie radiative + quenching)

$\frac{1}{\tau_r^1}$ = constante de disparition de $Ar^+3/2$ Xe (durée de vie radiative + quenching)

$\frac{1}{\tau_o}$ et $\frac{1}{\tau_1}$ = constantes de disparition de $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$ par les voies (1) et (2)

$$\frac{1}{\tau_d} = \frac{1}{\tau_o} + \frac{1}{\tau_1}$$

$\frac{1}{t_{mél}}$ = constante de disparition de $Ar^+3/2$ Xe + $e^- \longrightarrow Ar^+1/2$ Xe + e^-

$$\frac{1}{\tau_d^1} = \frac{1}{t_{mél}} + \frac{1}{\tau_r^1}$$

I_1 et I_2 = intensités intégrées par la voie (1) et la voie (2)

.../...

Le calcul de ces intensités intégrées s'effectue comme suit :

voie (1) $I_{1(t)} = A \int_o^t \frac{[Ar^+1/2\ Xe]_1}{\tau}\, dt$ $[Ar^+1/2\ Xe]$ = densité d'ions créés par (1)

voie (2) $I_{2(t)} = A \int_o^t \frac{[Ar^+1/2\ Xe]_2}{\tau}\, dt$ $[Ar^+1/2\ Xe]_2$ = densité d'ions créés par (2)

où τ désigne la durée de vie radiative de $Ar^+1/2\ Xe$.

Les équations cinétiques sont : (on suppose que le mélange par les électrons de $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$ est très rapide devant τ_o et τ_1),

voie (1) (I)
$$\begin{cases} \frac{d\ Ar^+1/2}{dt} = -\frac{Ar^+1/2}{\tau_d} \\ \frac{d\ Ar^+1/2\ Xe}{dt} = \frac{Ar^+1/2}{\tau_o} - \frac{Ar^+1/2\ Xe}{\tau_r} \end{cases}$$

voie (2) (II)
$$\begin{cases} \frac{d\ Ar^+3/2}{dt} = -\frac{Ar^+3/2}{\tau_d} \\ \frac{d\ Ar^+3/2\ Xe}{dt} = \frac{Ar^+3/2}{\tau_1} - \frac{Ar^+3/2\ Xe}{\tau_d^1} \\ \frac{d\ Ar^+1/2\ Xe}{dt} = \frac{Ar^+3/2\ Xe}{t_{mél}} - \frac{Ar^+1/2\ Xe}{\tau_r} \end{cases}$$

La résolution des systèmes (I) et (II) donne :

voie (1) $[Ar^+1/2\ Xe]_1 = [Ar^+(o)] \frac{\frac{1}{\tau_o}}{\frac{1}{\tau_d} - \frac{1}{\tau_r}} \left[e^{-t/\tau_r} - e^{-t/\tau_d} \right]$

.../...

$$\text{voie } (2)\ [Ar^+ 1/2\ Xe]_2 = [Ar^+_o] \frac{\frac{1}{\tau_o}}{\frac{1}{\tau_d} - \frac{1}{\tau^1_d}} \frac{1}{t_{mél}} \left[\frac{e^{-t/\tau^1_d}}{\frac{1}{\tau_r} - \frac{1}{\tau^1_d}} - \frac{e^{-t/\tau_d}}{\frac{1}{\tau_r} - \frac{1}{\tau_d}} - \frac{\left(\frac{1}{\tau^1_d} - \frac{1}{\tau_d}\right) e^{-t/\tau_r}}{\left(\frac{1}{\tau_r} - \frac{1}{\tau^1_d}\right)\left(\frac{1}{\tau_r} - \frac{1}{\tau_d}\right)} \right]$$

Nous voulons comparer l'intensité intégrée due à la voie (1) à celle due à la voie (2).

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\int_o^{oo} [Ar^+ 1/2\ Xe]_1 \ dt}{\int_o^{oo} [Ar^+ 1/2\ Xe]_2 \ dt}$$

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\frac{\frac{1}{\tau_o}}{\frac{1}{\tau_d} - \frac{1}{\tau_r}} \left[\tau_r - \tau_d\right]}{\frac{\frac{1}{\tau_1}}{\frac{1}{\tau_d} - \frac{1}{\tau^1_d}} \frac{1}{t_{mél}} \left(\frac{\tau^1_d}{\frac{1}{\tau_r} - \frac{1}{\tau^1_d}} - \frac{\tau_d}{\frac{1}{\tau_r} - \frac{1}{\tau_d}} - \frac{\tau_r \left(\frac{1}{\tau^1_d} - \frac{1}{\tau_d}\right)}{\left(\frac{1}{\tau_r} - \frac{1}{\tau^1_d}\right)\left(\frac{1}{\tau_r} - \frac{1}{\tau_d}\right)} \right)}$$

Nous avons effectué un calcul numérique correspondant à nos conditions expérimentales (200 torrs Ar ; 10 torrs Xe).

Nous avons pris $5\ 10^{-7}$ cm^3 s^{-1} comme constante de recombinaison électronique pour $Ar^+ 1/2\ Xe$, 10^{-6} cm^3 s^{-1} comme constante de mélange et $2\ 10^{14}$ cm^3 comme densité électronique.

Nous ne connaissons pas τ^1_r et l'avons évalué égal à τ_r, (hypothèse probable en ce qui concerne le quenching par l'argon et la recombinaison électronique).

.../...

A 200 torrs Ar et 10 torrs Xe.

$$\begin{cases} \tau_o = 1/us \\ \tau_1 = 5/us \\ \tau_d = 90\ ns \end{cases}$$

Le calcul numérique des rapports des intensités intégrées $\frac{I_1}{I_2}$ vaut 13. Ce calcul confirme donc que la voie (1) prédomine nettement sur la voie (2) éventuelle. Dans ce calcul, on a supposé que le taux de branchement de $Ar^+3/2 + Ar + Xe \longrightarrow Ar^+3/2\ Xe$ était au plus égal à celui de la réaction $Ar^+/12 + Ar + Xe \longrightarrow Ar^+1/2\ Xe$, (cette hypothèse est raisonnable, la réaction $Ar^+3/2 + Ar + Xe \longrightarrow Ar_2^+$ étant certainement plus importante que $Ar^+1/2 + Ar + Xe \longrightarrow Ar_2^+$).

En conclusion, nous pouvons dire que le taux de branchement mesuré concerne bien la voie $Ar^+1/2 + Ar + Xe$.

II - <u>TENTATIVE D'EVALUATION DU TAUX DE BRANCHEMENT $Ar^+1/2 + 2\ Xe \longrightarrow Ar^+1/2\ Xe + Xe$</u>.

Nous avons cherché à calculer le taux de branchement de la voie $Ar^+1/2 + 2Xe \longrightarrow Ar^+1/2\ Xe$. Dans les mesures effectuées, il est impossible de se placer dans des conditions expérimentales telles que l'on puisse négliger la voie $Ar^+1/2 + Ar + Xe$ ($k = 5\ 10^{-31}\ cm^6\ s^{-1}$) qui reste toujours importante devant la voie $Ar^+1/2 + 2\ Xe$, ($k = 3{,}4\ 10^{-32}\ cm^6\ s^{-1}$). Nous sommes donc obligés de tenir compte de la voie $Ar^+1/2 + Ar + Xe$ dans le calcul du taux de branchement de $Ar^+1/2 + 2\ Xe$. L'expression de l'intensité intégrée de $I_{Ar^+1/2\ Xe}$ qui tient compte des deux voies citées précédemment s'écrit :

.../...

$$I_{Ar^{+}_{1/2}\,Xe} = \text{Dépôt dans l'argon} \times \left[\left(\frac{k\,[Ar]\,[Xe]}{k\,[Ar]^2 + k[Xe] + k[Ar][Xe] + k\,[Xe]^2 + k^1\,[Xe]^2} \times \rho_{(Ar^{+}_{1/2} + Ar + Xe \rightarrow Ar^{+}_{1/2} + Xe} \right.\right.$$

$$\times \frac{\left(\frac{1}{\tau}\right)_{Ar^{+}_{1/2}\,Xe}}{\frac{1}{\tau} + k_q\,[Ar] + k_{rec}[e^-] + k_q\,[Xe]}$$

$$+ \frac{+\,k\,[Xe]^2}{k\,[Ar]^2 + k[Xe] + k\,[Ar][Xe] + k[Xe]^2 + k^1[Xe]^2} \times R_{(Ar^{+}_{1/2} + Xe \rightarrow Ar^{+}_{1/2}\,Xe)}$$

$$\left.\left. \times \frac{\frac{1}{\tau}}{\frac{1}{\tau} + k_q\,[Ar] + k_{rec}[e^-] + k_q\,[Xe]} \right) \right] \times C \times h\nu$$

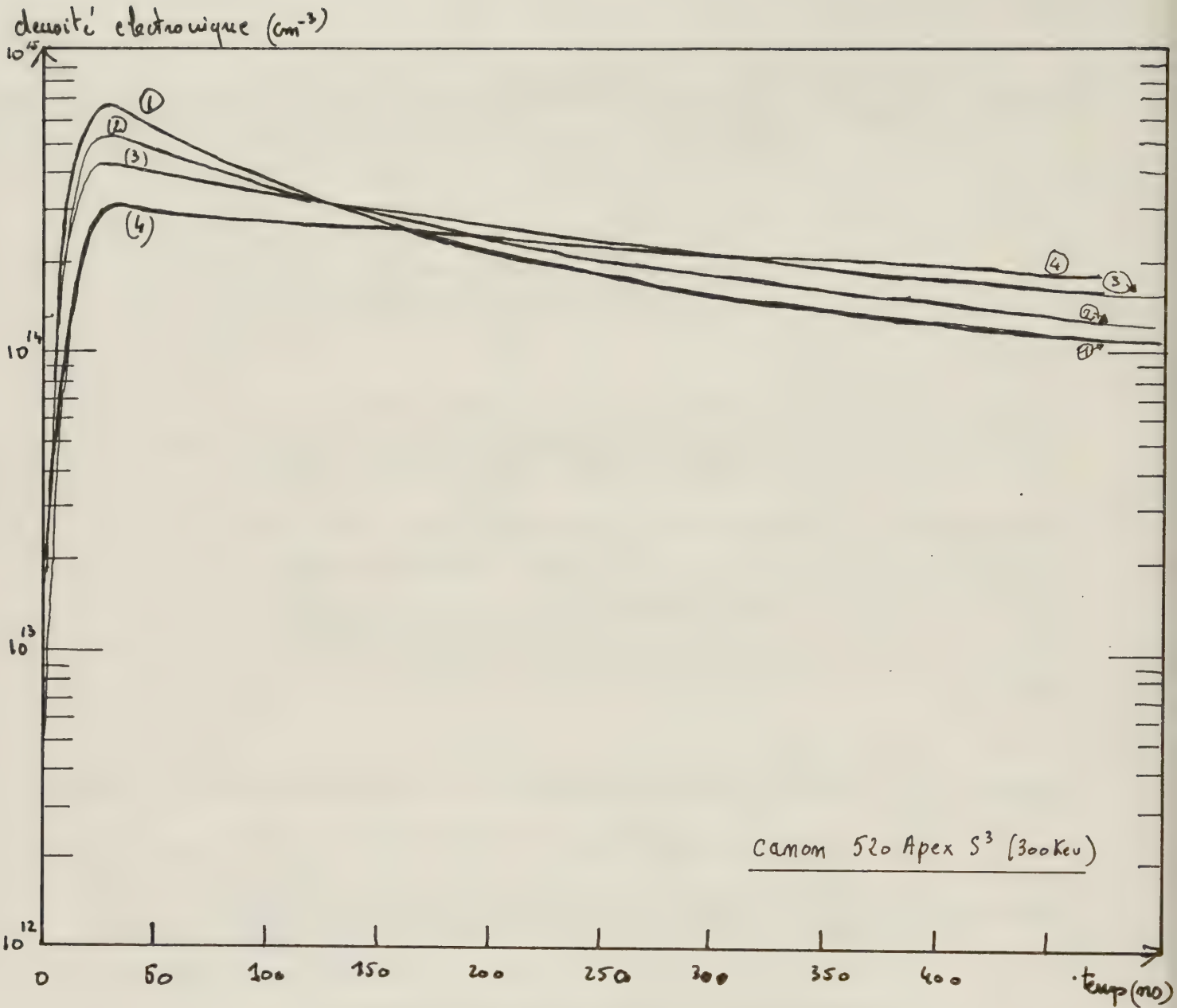
Comme le montre cette expression, plusieurs problèmes se posent :

1) Les expériences ayant été faites à 200 torrs de xenon et 40 torrs d'argon, il n'est pas sûr que le quenching de $Ar^{+}1/2$ Xe par le xenon ne soit pas important devant les autres voies de désexcitation de $Ar^{+}1/2$ Xe. Or, nous ne connaissons qu'une borne supérieure de cette constante de quenching.

2) Nous voyons que l'expression du taux de branchement de $Ar^{+}1/2 + Ar + Xe \longrightarrow Ar^{+}1/2$ Xe intervient dans l'expression de l'intensité intégrée "$I_{Ar^{+}_{1/2}\,Xe}$". Le taux de branchement de cette réaction est connue à 40 %.

Pour ces raisons, nous n'avons pas poussé plus loin notre étude sur le calcul du taux de branchement de la réaction $Ar^{+}_{1/2} + 2$ Xe $Ar^{+}_{1/2}$ Xe. En effet, le résultat numérique trouvé serait donné avec une incertitude beaucoup trop importante pour avoir une signification.

.../...



① : { 250 torr Ar
1 0 torr Xe

② : { 200 torr Ar
10 torr Xe

③ : { 150 torr Ar
10 torr Xe

④ : { 100 torr Ar
10 torr Xe

fig. 14 -

CHAPITRE IX - Cinétique finale

L'étude effectuée dans ce travail nous permet de compléter le schéma cinétique de la figure 5 du chapitre I.

Les valeurs déterminées à partir des mesures expérimentales montrent une bonne cohérence avec le modèle cinétique développé dans ce travail. En effet, nous sommes parvenus à une mesure du taux de branchement de la voie $Ar^+1/2 + Ar + Xe \longrightarrow Ar^+1/2\ Xe$ qui montre qu'il n'existe pas d'autre voie importante de formation de l'ion $Ar^+1/2$ Xe, que celles citées dans le modèle.

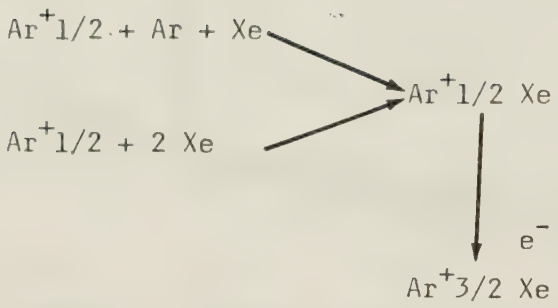
Il reste cependant encore beaucoup de valeurs à déterminer tels que la durée de vie radiative de $Ar^+3/2$ Xe, le "quenching" par l'argon et le xenon de $Ar^+3/2$ Xe, ainsi que la recombinaison électronique dissociative de l'ion hétéronucléaire.

Nos moyens expérimentaux ne nous ont pas permis de pousser plus loin notre étude. Il aurait été intéressant de travailler d'une manière sélective sur $Ar^+1/2$ Xe ou $Ar^+3/2$ Xe soit en baissant la densité électronique pour éviter le mélange par les électrons, soit par photoexcitation sélective de molécules de "Van der Waals" Ar Xe.

En effet, rappelons que TOULOUSE n'a pas observé l'émission à 3450 A° (dû à l'ion $Ar^+3/2$ Xe) dans les mélanges Ar Xe excités par particules α. Or, nous avons observé cette émission dans nos mélanges excités par canon à électrons et la différence essentielle entre nos expériences et celles de TOULOUSE, concerne la densité électronique beaucoup plus importante dans nos mélanges.

Ceci nous amène donc à faire l'hypothèse d'une voie de formation de l'ion $Ar^+3/2$ Xe selon le shéma ci-après :

.../...



Dans l'état actuel de nos connaissances, nos résultats sont compatibles avec ceux de TOULOUSE moyennant l'hypothèse d'un taux de branchement très faible des voies $Ar^+3/2 + Ar + Xe \longrightarrow Ar^+3/2\ Xe$ et $Ar^+3/2 + 2\ Xe \longrightarrow Ar^+3/2\ Xe$.

Nous avons tracé le schéma cinétique complet (fig. 15) avec, en pointillé, tout ce qui est inconnu à ce jour. Le tableau 8 indique les constantes des réactions connues.

.../...

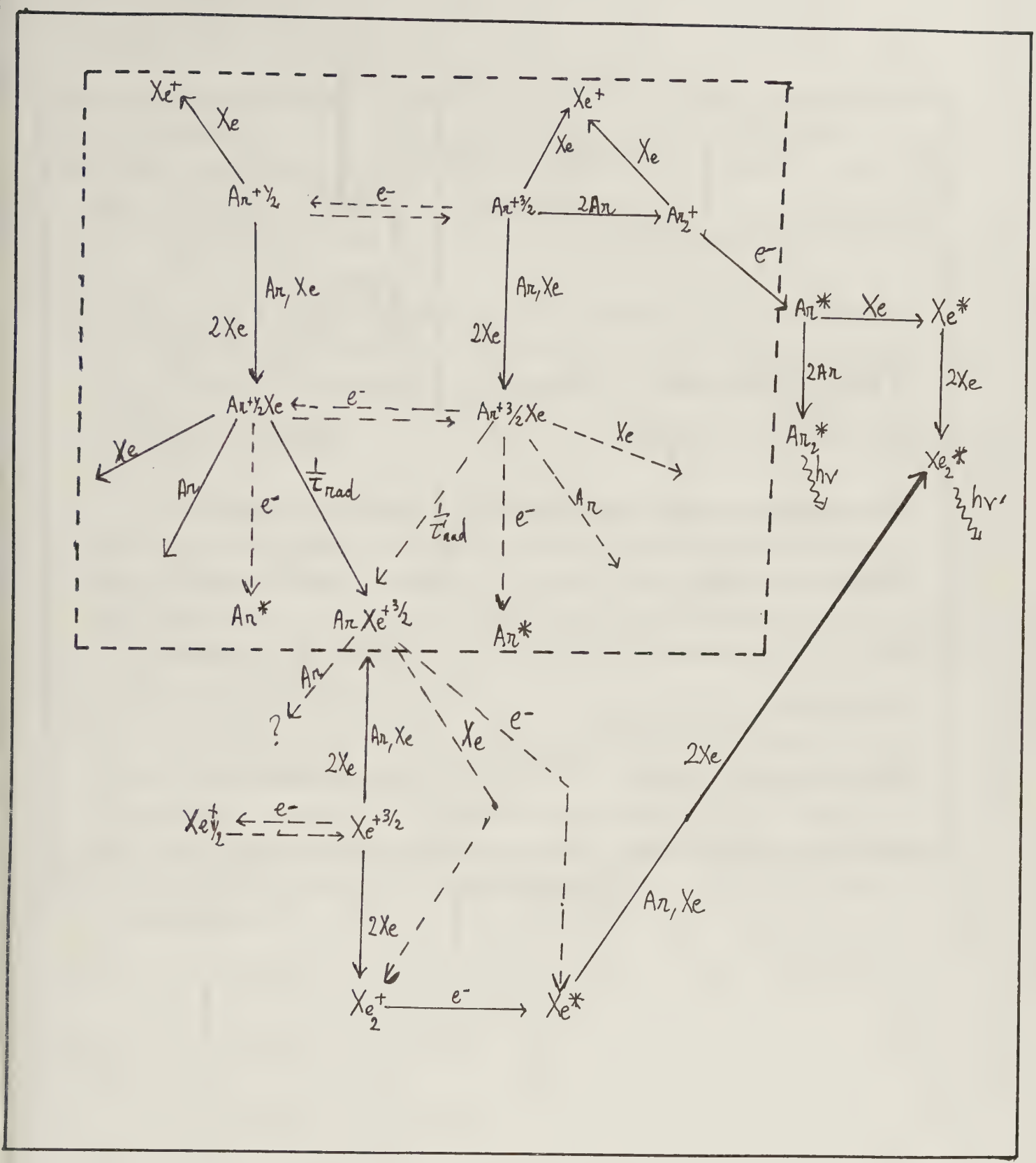

Xe+
Xe
Ar+1/2
e-
Ar, Xe
2Xe
Ar+1/2Xe
Xe
Ar
e-
1/τrad
Ar*
ArXe+3/2
Xe+
Xe
Xe
Ar+3/2
2Ar
Ar2+
e-
Ar, Xe
2Xe
Ar+3/2Xe
Xe
1/τrad
e-
Ar
Ar*
Ar*
Xe
Xe*
2Ar
Ar2*
hν
2Xe
Xe2*
hν'
Ar
?
Ar, Xe
2Xe
Xe
e-
Xe+1/2
e-
Xe+3/2
2Xe
Xe+2
e-
Xe*
2Xe
Ar, Xe

fig. 15

REACTIONS	CONSTANTES
$Ar^+1/2 + Ar + Xe \longrightarrow Ar^+1/2\ Xe$	$5,2\ 10^{-31}\ cm^6\ s^{-1}$ taux de branchement compris, entre 15 & 35 % pour : $k_{rec} = 10^{-6}\ cm^3\ s^{-1}$ et entre 8 & 20 % pour : $k_{rec} = 10^{-7}\ cm^3\ s^{-1}$
$Ar^+1/2 + 2\ Xe \longrightarrow Ar^+1/2\ Xe + Xe$	$3,4\ 10^{-32}\ cm^6\ s^{-1}$
$Ar^+3/2 + Ar + Xe \longrightarrow Ar^+3/2\ Xe + Ar$	$10^{-31}\ cm^6\ s^{-1}$
$Ar^+3/2 + 2\ Xe \longrightarrow Ar^+3/2\ Xe + Xe$	$3,6\ 10^{-31}\ cm^6\ s^{-1}$
$Ar^+ + Xe \longrightarrow$	$10^{-12}\ cm^3\ s^{-1}$
$Ar^+1/2\ Xe \longrightarrow Ar^+3/2\ Xe + h\nu$	durée de vie comprise entre 50 et 67 ns.
$Ar^+1/2\ Xe + Ar \longrightarrow$	$3,6\ 10^{-11}\ cm^3\ s^{-1}$
$Ar^+1/2\ Xe + Xe \longrightarrow$	$< 10^{-11}\ cm^3\ s^{-1}$

TABLEAU 8

CHAPITRE X - Conclusion

Le dispositif d'acquisitions de données sur un analyseur de transitoires couplé à un micro-ordinateur est bien adapté pour effectuer avec efficacité et précision un grand nombre de mesures expérimentales ; ce dispositif permet en plus, un gain de temps appréciable quant au traitement des données.

L'étude spectroscopique a mis en évidence trois émissions centrées à 3296 A°, 3458 A° et 3491 A°, et ceci quelque soit les pourcentages relatifs d'argon et de xenon. Notre étude spectroscopique est en parfait accord avec les travaux de TANAKA, les études effectuées par SZOKE et FABRE donnant des résultats sensiblement différents quant aux intensités respectives des raies.

L'étude cinétique du mélange argon xenon nous a donné la possibilité de déterminer plusieurs constantes de réactions malgré la difficulté posée par le mélange par les électrons des états $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$. Tenant compte des résultats donnés par FABRE, nous avons donc pu calculer les valeurs des constantes des réactions suivantes : (étude effectuée sur le canon 300 KeV),

$$\begin{cases} Ar^+3/2 + Ar + Xe \\ Ar^+3/2 + 2\ Xe \\ Ar^+\ 1/2,\ 3/2\ + Xe \end{cases}$$

D'autre part, l'étude effectuée avec le canon à électrons (150 keV) possédant un temps de montée rapide (< 5 ns) nous a permis de calculer la durée de vie de la molécule $Ar^+1/2$ Xe ainsi que la constante de "quenching" de cette molécule par l'argon. Nous n'avons pu effectuer cette étude pour $Ar^+3/2$ Xe, un signal de fluorescence important dû au xenon seul nous empêchant de faire des mesures.

.../...

Cette étude cinétique a été complétée par la mesure du taux de branchement de la réaction $Ar^+1/2 + Ar + Xe \longrightarrow Ar^+1/2\ Xe$. Précisons que les mesures effectuées sont faites par comparaison d'intensités de fluorescence intégrées dans le temps et que cela exige de connaître les différentes voies de formation des ions hétéronucléaires. La difficulté essentielle réside dans le mélange par les électrons des ions $Ar^+1/2$ et $Ar^+3/2$ ainsi que $Ar^+1/2\ Xe$ et $Ar^+3/2\ Xe$.

Nos résultats expérimentaux qui nous ont permis d'élaborer un modèle cinétique montrant une bonne corrélation avec l'expérience, sont originaux. Ils seront soumis à J. Phys. B.

Nous avons complété notre étude en essayant de mettre en évidence un effet laser sur les transitions radiatives à 3295 et 3450 A°. Cela n'a pu être obtenu et ceci pour plusieurs raisons :

1) Le "quenching" par l'argon de $Ar^+1/2\ Xe$ est très important ;
2) Il existe toujours une absorption due aux espèces transitoires telles que Ar_2^+, Xe_2^+, Ar_2^*, Xe_2^* dans le domaine 3200 A° ;
3) Le taux de branchement de formation de $Ar^+\ Xe$ n'est pas assez élevé ;
4) L'inversion de population est limitée par la formation de molécule $Ar\ Xe^+$ selon les voies du type :

$Xe^+ + 2\ Ar \longrightarrow Ar\ Xe^+ + Ar$ $\quad k = 2\ 10^{-31}\ cm^6\ s^{-1}$ (réf. (15)

et $Xe^+ + Ar + Xe \longrightarrow Ar\ Xe^+ + Xe$ $\quad$ constante inconnue

De plus, il n'est pas exclu que les réactions du type :
$Ar^+ + Ar + Xe \longrightarrow$ produits, forment $Ar\ Xe^+$, ayant trouvé un taux de branchement de l'ordre de 20 % pour la formation de $Ar^+\ Xe$.

Nous n'avons pas envisagé un calcul quantitatif de gain, les voies de peuplement du niveau fondamental $Ar\ Xe^+$ comportant trop d'inconnues.

Il existe d'autres systèmes tels que argon - krypton, et krypton - xenon présentant les caractéristiques de candidats à d'éventuels nouveaux effets lasers.

.../...

Les transitions radiatives correspondent aux transferts de charge selon le principe :

$$Kr^+ \; Xe \longrightarrow Kr \; Xe^+$$

et $$Ar^+ \; Kr \longrightarrow Ar \; Kr^+$$

Ces transitions radiatives allant vers des niveaux vibrationnels élevés de l'état fondamental, nous pensons que les relaxations vibrationnelles peuvent empêcher l'encombrement du niveau de retombée. Bien que ces transitions radiatives soient en dehors du domaine de l'ultraviolet, l'étude de ces mélanges n'en serait pas moins intéressante étant donné la pauvreté de nos connaissances sur les cinétiques de formation et de désexcitation des ions hétéronucléaires de gaz rares.

CHAPITRE XI - Annexes

ANNEXE I

Nous donnons la résolution d'une équation différentielle du type :

$$\frac{dy}{dt} = -\beta y + C_1 \left(e^{-\alpha_1 t} - e^{-\alpha_2 t} \right) \qquad (1)$$

Une solution particulière de la forme $y = e^{-\beta t} u(t)$ permet de trouver une solution particulière de l'équation (1) :

$$u^1(t) = C_1 \int e^{(\beta-\alpha_1)t} - e^{(\beta-\alpha_2)t} \, dt$$

$$y = e^{-\beta t} \int C_1 e^{(\beta-\alpha_1)t} \, dt - e^{-\beta t} \int C_1 e^{(\beta-\alpha)t} \, dt$$

Une solution générale de (1) sera :

$$u = e^{-\beta t} \int C_1 e^{(\beta-\alpha_1)t} \, dt - e^{-\beta t} \int C_1 e^{(\beta-\alpha_2)} \, dt + A e^{-\beta t}$$

où A est une constante dépendant des conditions physiques du système.

Dans notre cas : $y = o$ à $t = o$

$$y = C_1 \left(\frac{e^{-\alpha_1 t}}{\beta-\alpha_1} - \frac{e^{-\alpha_2 t}}{\beta-\alpha_2} - \frac{(\alpha^1-\alpha^2)}{(\beta-\alpha_1)(\beta-\alpha_2)} e^{-\beta t} \right)$$

.../...

ANNEXE II

Le programme "opt" calcule le rapport de deux intensités de fluorescence obtenues, l'une lorsque les miroirs de la cavité sont "réglés" (pour un fonctionnement éventuel en laser), et l'autre lorsque les miroirs de la cavité sont "déréglés".

Ce rapport est fonction du coefficient d'absorption et permet de calculer cette absorption (réf. (24).

Dans nos conditions expérimentales (pressions de gaz rares en général inférieures à 200 torrs), les densités d'espèces transitoires varient lentement en fonction du temps, ce qui justifie le fait que l'absorption soit constante en fonction du temps. C'est d'ailleurs ce que confirme le programme "opt".

Le calcul du temps de décroissance en coordonnées "semi-log" correspond à une translation de la courbe.

$$\text{Log } I = \text{Log (absorption)} - \frac{t}{\tau}$$

Nous ne sommes pas gênés par cette absorption dans le calcul des constantes de réaction.

.../...

ANNEXE III

LE PROGRAMME "DEPOSE"

Ce programme dû à Monsieur ROCCA SERRA, informaticien à la Division Lasers aux Laboratoires de MARCOUSSIS, calcule le dépôt en énergie en fonction de la pression dans la cellule du canon à électrons.

Les figures 16 et 17 indiquent les taux de puissance déposée dans les canons Apex 520 (300 keV) et CGE_1 (180 keV).

Compte-tenu des incertitudes et des différentes simplifications introduites dans le programme, l'erreur sur le taux de puissance ne dépasse pas 8 à 10 %.

.../...

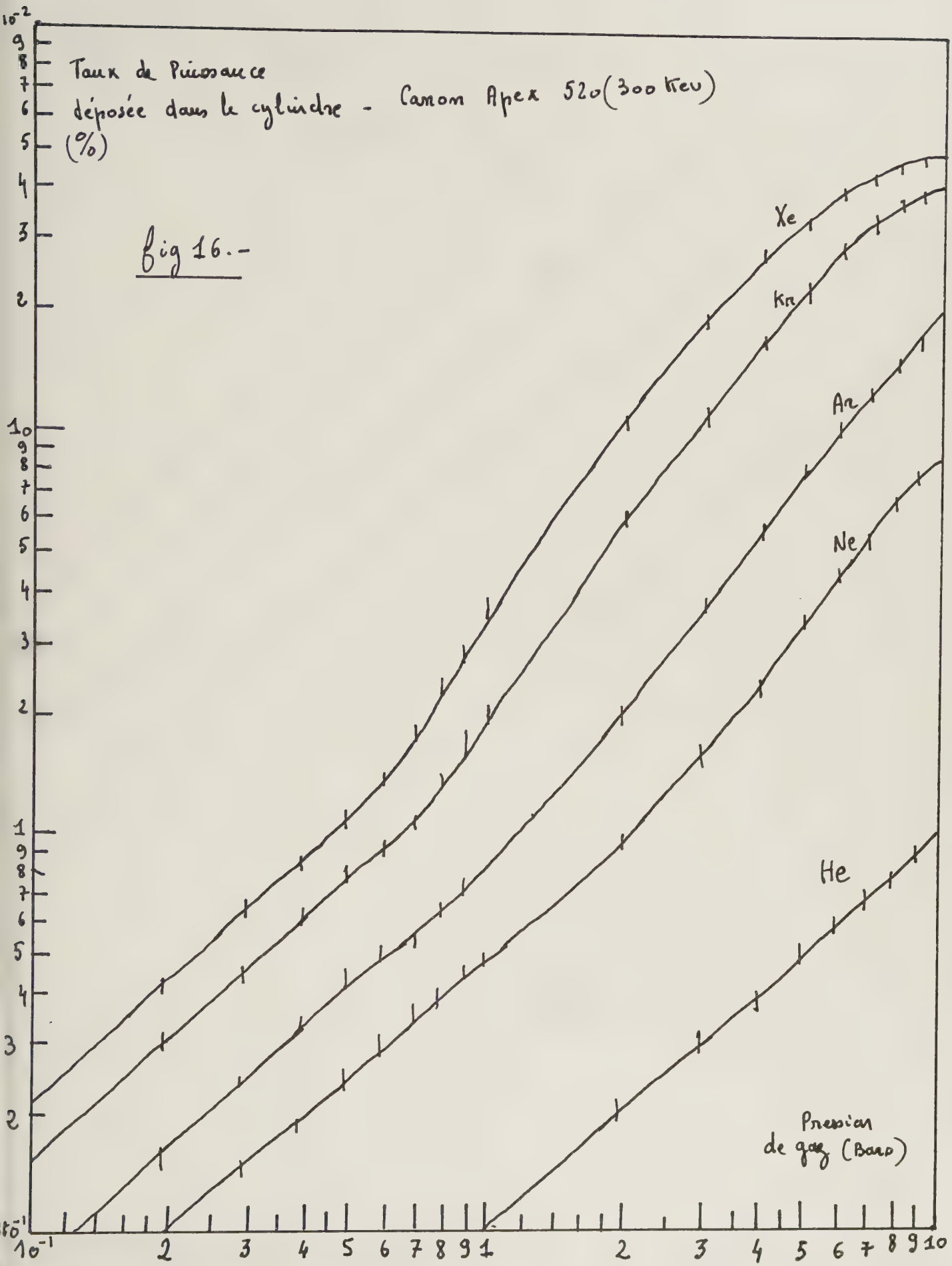

Taux de Puissance
déposée dans le cylindre - Canon Apex 520 (300 keV)
(%)
Xe
Kr
Ar
Ne
He
Pression de gaz (Bars)

fig 16.-

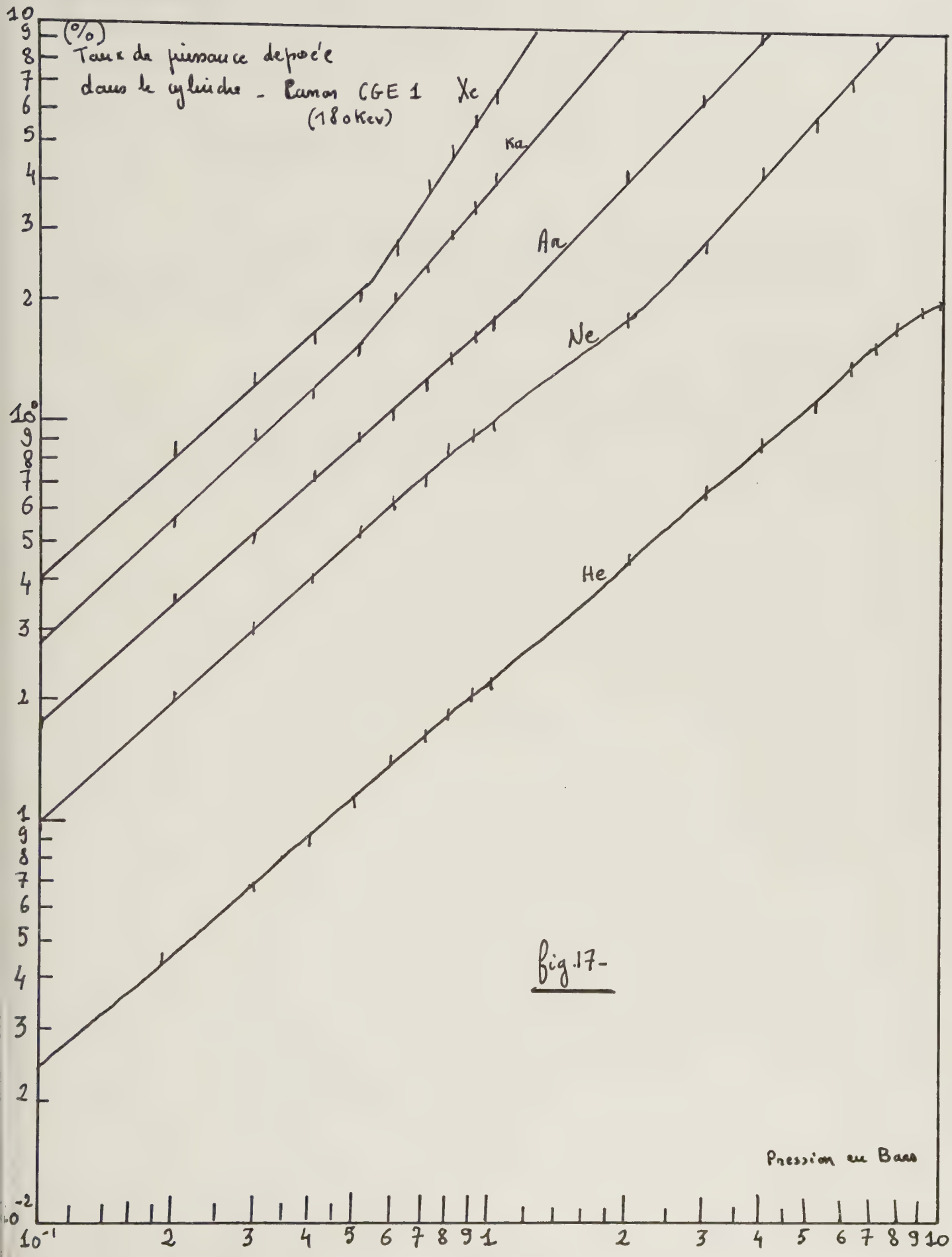

(%)
Taux de puissance deposée
dans le cylindre - Canon CGE 1 Xe
(180 Kev)
Kr
Ar
Ne
He
Pression en Bars

fig.17-

ANNEXE IV

LE PROGRAMME "CIN"

Le programme "cin" est un programme de résolution d'équations différentielles couplées du ler ordre, qui présente l'avantage de ne pas avoir à écrire explicitement les équations différentielles.

L'utilisateur écrit les réactions sous la forme "réactifs/produits", indique la constante et le taux de branchement de la réaction. Cet avantage est important, puisque dans la pratique, la lecture de réactions chimiques est beaucoup plus "parlante" qu'un système d'équations différentielles.

.../...

CHAPITRE XII - Références

(1) Y. TANAKA, K. YOSHINO and D.E. FREEMAN
Chem. Phys. 62 (4484) - 1975

(2) A. SZOKE, N. WINTER and H. POWELL
Spectroscopy and Kinetics of Mixed Diatomec Rare gaz ions - 1978

(3) C.Y. Ng, N.N. TIEDEMANN, B.H. MAHAN and Y.T. LEE
Chem. Phys. 66 (5737) - 1977

(4) E. KUGLER
Ann. Phys. and A. Schmillen, Ibid 13 (252) - 1961

(5) H.H. MICHELS and R.H. HOBBS
Chem. Phys. 71 (12) - 1979

(6) ZAMIR, I.E.E.E., Journal of Quantum Electronics
Vol. QE-15, nº 5 - MAY 1979

(7) T.N. RESLIGNO, A.V. HAZI and A.E. OREL
Chem. Phys. 68 (11) - 1978

(8) J. STEVENS, GARDNER, KARO, JULIENNE
Chem. Phys. 67 (2860) - 1977

(9) K.J. Mc CANN and M.R. FLANNERY
Appl. Physics Letters 31 - 1977

(10) Thèse TOULOUSE - A.M. FABRE - 1980

.../...

(11) COLLIER, LEBLOND, HOFFBECK, COTTIN
(Submitted to the Journal of Chemical Physics)

(12) C.N. WERNER, PHD THESIS, SB Massachussetts Institute of Technology - 1971

(13) Rapport Annuel - Lot n° 4
"Méthodes optiques de diagnostics des plasmas lasers" - MARS 1980

(14) Excimers Lasers edited by Ch. K. RHODES
(Spinger Verlag, Berlin Heidelbert New York - 1979)

(15) S.A. LAUWTON, J.B. RICHARDS, L.A. NEUMAN, L.S. PECHT and T.A. TEMPLE
Appl. Physics 50 (6) (3888) - 1979

(16) A.S. DICKINSON, R.E. ROBERTS and R.B. BERNSTEIN
Phys. B ; Atom Mol. Phys. 5 (355) - 1972

(17) WEI.CHENG, F. LIU and P.C. CONWAY
Chem. Phys. 62 (3070) - 1975

(18) J.B. LAUDENSLAGER, W.T. HUNTRESS, M.T. BOWERS
Chem. Phys. 61 (4600) - 1974

(19) B.M. HILL, B.A. GUTCHECK, D.L. HUESTIS, D. MUKHUJEE and D.C. LORENTS
S.R.I. Report = M.P. 74.39 = 1974

(20) L.G. PIPER, J.E. VELAZCO, D.N. SETZER
Chem. Phys. 59 (3323) - 1973

(21) C.J. CHEN
Chem. Phys. 50 (1560) - 1969

.../...

(22) Thèse d'ETAT - PUECH - AVRIL 1981 - ORSAY

(23) Thèse 3ème cycle - LEBLOND - AVRIL 1980 - PARIS

(24) N. SADEGHI, P.N. SETSER - Private Communication

(25) M. TOUZEAU and D. PAGNON
Chem. Phys. Letters 53 Nº 2 (355) - 1978